



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Química e Ingeniería Química
Escuela Profesional de Química

**Desarrollo de un material compuesto basado en resina
fotocurable con microcelulosa modificada para
aplicarse por microestereolitografía en impresión 3D**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Química

AUTOR

Laura Luz QUISPE CLAROS

ASESOR

PhD. Mario CERONI GALLOSO

Lima, Perú

2020



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Quispe, L. (2020). *Desarrollo de un material compuesto basado en resina fotocurable con microcelulosa modificada para aplicarse por microestereolitografía en impresión 3D*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Código ORCID del asesor (es)	https://orcid.org/0000-0002-8736-2359
Autor DNI (Obligatorio) Pasaporte /carnet de extranjería (sólo extranjeros)	LAURA LUZ QUISPE CLAROS 43570490
Asesor DNI (Obligatorio)	Mario CERONI GALLOSO 08287605
Código ORCID del autor	https://orcid.org/0000-0002-9529-3197
Grupo de investigación	
Financiamiento	FONDECYT con el convenio 158-2015; a la Universidad de Ingeniería y Tecnología (UTEC)
Ubicación geográfica donde sedesarrolló la investigación (incluirse localidades y/o coordenadas geográficas).	LIMA
Año o rango de años que la investigación abarcó.	2017-2019
URL de disciplinas OCDE	https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209
Ciudad Universitaria – Calle Germán Amezaga 375 – Lima 1
“Año de la Universalización de la Salud”

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS VIRTUAL

Los suscritos miembros del Jurado nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Química, bajo la Presidencia de la **Dra. Thais Cleofé Linares Fuentes** (Presidente), la **Mg. Andreina Alexandra Reyes Yanes** (Miembro) el **Quím. Aldo Javier Guzmán Duxtan** (Miembro) y el **Dr. Mario Ceroni Galloso** (Asesor), habiendo presentado para tal efecto la **TESIS**, titulada “**DESARROLLO DE UN MATERIAL COMPUESTO BASADO EN RESINA FOTOCURABLE CON MICROCELULOSA MODIFICADA PARA APLICARSE POR MICROESTEREOLITOGRAFÍA EN IMPRESIÓN 3D**” después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la **TESIS** elaborado por la Bachiller en Química: **Laura Luz Quispe Claros**; para optar el **TÍTULO PROFESIONAL** de **QUÍMICA**, acordaron calificarla con la **NOTA** de:

15

QUINCE

.....
(LETRA)

.....
(NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 21 de octubre de 2020.

Mg. ANDREINA ALEXANDRA REYES YANES
MIEMBRO

Dra. THAIS CLEOFÉ LINARES FUENTES
PRESIDENTE

Quím. ALDO JAVIER GUZMÁN DUXTAN
MIEMBRO

Dr. MARIO CERONI GALLOSO
ASESOR



UNMSM

Firmado digitalmente por LINARES
FUENTES Thais Cleofe FAU
20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 29.10.2020 16:29:07 -04:00

Dra. THAIS CLEOFÉ LINARES FUENTES
Directora (e) de la E.P. de Química

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud a Dios, quien con su bendición llena siempre mi vida y a toda mi familia.

Mi profundo agradecimiento FONDECYT con el convenio 158-2015; a la Universidad de Ingeniería y Tecnología (UTEC), por la financiación y confiar en mí, abrirme las puertas y permitirme realizar todo el proceso investigativo dentro del Laboratorio de Física de Materiales e Ingeniería de Superficies (UTEC); y a los colaboradores del proyecto Resinas 3D.

Al Dr. Juan Carlos González González, por su amistad, atención, confianza y sabia guía, fruto de una larga experiencia profesional y científica en el área de física de materiales, cualidades que, sin lugar a dudas, hacen de él un excelente maestro y persona. Gracias a él se pudo realizar algunos ensayos Raman, FTIR y microscopía en España.

De igual manera mis agradecimientos a la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y a la Facultad de Química e Ingeniería Química, a mis profesores: el Mg. Eder Clidio Vicuna Galindo y en especial a mi asesor Dr. Mario, Ceroni Galloso que, durante todo este proceso, direccionó, aportó sus conocimientos y su paciencia, permitiendo terminar con la redacción de mi tesis en sí misma.

A mis profesores por enseñanza y sus valiosos conocimientos hicieron que pueda crecer día a día como profesional, gracias a cada una de ustedes por su paciencia, dedicación, apoyo incondicional y amistad.

A mis amigos de la universidad con los que compartí una etapa muy importante de mi vida y con los que aun ahora me reúno eventualmente. Especialmente a Edson Vicente Castañeda Osorio, que me brindó apoyo con la obtención de un reactivo muy importante para la etapa complementaria de análisis, el compañerismo, amistad y apoyo moral, impulsaron mis ganas de seguir adelante en mi carrera profesional.

A mis padres, por brindarme siempre el amor y calor de hogar.

DEDICATORIA

La presente tesis la dedico a mis padres, por siempre estar presente alentándome, apoyándome a ser mejor cada día y lograr lo que soy en la actualidad, muchos de mis logros incluido este se los debo a ellos. Sin su motivación y apoyo incondicional no hubiera sido posible alcanzar mis metas.

I. CONTENIDO

1.	RESUMEN	1
2.	INTRODUCCIÓN.....	2
3.	ANTECEDENTES	4
3.1.	CELULOSA	4
3.2.	REACTIVIDAD DE LA CELULOSA.....	6
3.3.	PROCEDIMIENTO QUÍMICO- HIDRÓLISIS ÁCIDA	8
3.4.	NANOPARTÍCULAS DE CELULOSA	9
3.5.	OBTENCIÓN DE NANOPARTICULAS DE CELULOSA	11
3.6.	MODIFICACIÓN DE LA NANOCELULOSA.....	13
3.7.	APLICACIONES DE LAS NANOPARTICULAS DE CELULOSA	16
3.8.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	17
3.8.1.	ESPECTROSCOPÍA UV-VIS	17
3.8.1.1.	ESTUDIO UV- VIS DE FOTOINICIADORES.....	18
3.8.1.2.	INFLUENCIA DE UN FOTOINICIADOR EN UN MONÓMERO	18
3.8.2.	ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	22
3.8.2.1.	FTIR DE LA RESINA PATRÓN VEROBLUE TM	23
3.8.3.	ESPECTROSCOPÍA RAMAN.....	23
3.9.	FOTOPOLIMERIZACIÓN DE LA MEZCLA (FOTOINICADOR Y MONÓMERO).....	25
3.9.1.	FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA FOTOPOLIMERIZACIÓN	25
3.9.2.	RELACIÓN ENTRE LA PROFUNDIDAD DE POLIMERIZACIÓN Y LA TRASLUCIDEZ DE LA MEZCLA ...	27
3.9.3.	EFFECTOS DEL MÉTODO DE POLIMERIZACIÓN SOBRE LA CONTRACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN ...	28
3.9.4.	RELACIÓN DE LA DISTANCIA Y LA INTENSIDAD LUMÍNICA	28
4.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	29
4.1.	HIPÓTESIS	29
4.2.	OBJETIVOS	29
4.2.1.	OBJETIVO GENERAL	29
4.2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
5.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	31

5.1.	MATERIALES Y REACTIVOS.....	31
5.1.1.	MATERIALES	31
5.1.2.	REACTIVOS	31
5.1.3.	FOTOINICIADORES Y MONÓMEROS:	32
5.1.4.	EQUIPOS:.....	33
5.2.	DETALLES EXPERIMENTALES	34
5.2.1.	OBTENCIÓN DE LA MICROCELULOSA.....	35
5.2.2.	PREPARACIÓN DEL HIDROGEL DE MICROCELULOSA	36
5.2.3.	DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS A CONSIDERAR PARA REALIZAR LAS PRUEBAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN	37
5.2.3.1.	PRUEBAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN CON VEROBLUE™	37
5.2.3.2.	PRUEBAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN DE LA MICROCELULOSA MODIFICADA MEZCLADA CON VEROBLUE™	39
5.2.4.	IDENTIFICACIÓN DE LA MEZCLA (FOTOINICIADOR Y MONÓMERO) PARA APLICARSE POR MICROESTEREOLITOGRAFÍA EN IMPRESIÓN 3D	40
5.2.5.	PRODUCCIÓN DE LA MEZCLA DE FOTOINICIADOR Y MONÓMERO AL 0,80 %	42
5.2.6.	OBTENCIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO BASADO EN LA MEZCLA (FOTOINICIADOR Y MONÓMERO) AL 0,80 % Y EL HIDROGEL DE MICROCELULOSA (AC)	42
5.2.7.	DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE PORCENTAJE EN PESO DEL HIDROGEL DE MICROCELULOSA EN EL MATERIAL COMPUESTO Y EL TIEMPO DE FOTOPOLIMERIZACIÓN	43
5.2.8.	EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD QUÍMICA, CONTRACCIÓN, Y EFICACIA DEL MATERIAL COMPUESTO DESPUÉS DE LA FOTOPOLIMERIZACIÓN.....	44
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
6.1.	CARACTERIZACIÓN DE LA CELULOSA	45
6.2.	CARACTERIZACIÓN DE LA MICROCELULOSA	47
6.2.1.	ANÁLISIS FTIR	47
6.2.2.	ANÁLISIS MICROSCOPÍA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA.....	49
6.2.3.	ANÁLISIS RAMAN	56
6.3.	CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL DE MICROCELULOSA.....	59
6.3.1.	ANÁLISIS FTIR	59
6.4.	PARÁMETROS ÓPTIMOS PARA REALIZAR LAS PRUEBAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN	64
A.	PRUEBAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN CON VEROBLUE™	64

B. PRUEBAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN DE LA MICROCELULOSA MODIFICADA MEZCLADA CON VEROBLUETM	67
6.5. IDENTIFICACIÓN DE LA MEZCLA (FOTOINICADOR Y MONÓMERO) PARA APLICARSE POR MICROESTEREOLITOGRAFIA EN IMPRESIÓN 3D	69
6.6. RELACIÓN ENTRE EL PORCENTAJE EN PESO DEL HIDROGEL DE MICROCELULOSA EN EL MATERIAL COMPUESTO Y EL TIEMPO DE FOTOPOLIMERIZACIÓN	70
6.7. ESTABILIDAD QUÍMICA, CONTRACCIÓN Y EFICIENCIA DEL MATERIAL COMPUESTO DESPUÉS DE LA FOTOPOLIMERIZACIÓN	77
6.7.1. ANÁLISIS FTIR	79
7. CONCLUSIONES	82
8. BIBLIOGRAFÍA	84
9. ANEXO	90

II. ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Estructura química de la celulosa	5
<i>Figura 2.</i> Estructura de la fibra de celulosa	5
<i>Figura 3.</i> Efecto de una operación de pretratamiento sobre fibras lignocelulósicas.....	7
<i>Figura 4.</i> Depolimerización de celulosa.....	8
<i>Figura 5.</i> Microestructura de un microfibril con un diámetro aproximado de 10nm	9
<i>Figura 6.</i> Separación de fases de suspensiones de celulosa en agua pura a diferentes concentraciones. De izquierda a derecha, las concentraciones de las muestras son 8,78; 7,75 ; 6,85 y 5,78 wt %	10
<i>Figura 7.</i> Suspensión bifásica de nanocristales de celulosa en agua. La muestra está en un vaso plano microslide (ancho: 10 mm, profundidad: 1 mm)	10
<i>Figura 8.</i> Textura de los cristales líquidos de nanocristales de celulosa visto en un microscopio óptico de luz polarizada, Patrón de huella dactilar en la fase nemática quiral de la suspensión directamente hidrolizada en H ₂ SO ₄ (contenido sólido inicial 5,4%) escala 200µm	11
<i>Figura 9.</i> Molécula de celulosa.....	14
<i>Figura 10.</i> Reacción de acetilación de la celulosa	14
<i>Figura 11.</i> Reacción de hidrólisis parcial de triacetato con agua	15
<i>Figura 12.</i> Diacetato de celulosa	15
<i>Figura 13.</i> Identificando aplicaciones potenciales de la celulosa	17
<i>Figura 14.</i> Espectro UV 1-Hidroxyciclohexilfenilcetona, 99%.....	18
<i>Figura 15.</i> Espectro UV de 2-Hidroxí-2-metilpropiofenona, 97%	19
<i>Figura 16.</i> Espectro UV de 4,4'-Bis(dietilamino)benzofenona.....	20
<i>Figura 17.</i> Espectro UV de fotoiniciador a diversas concentraciones	20
<i>Figura 18.</i> Espectro de absorción de la Canforquinona.....	21
<i>Figura 19.</i> Espectro de absorción de la resina VeroBlue TM (patrón)	23
<i>Figura 20.</i> Modos de dispersión de la luz al polimerizar	28
<i>Figura 21.</i> Esquema general de la fase experimental.....	34
<i>Figura 22:</i> Simulador de impresora 3D.....	38
<i>Figura 23.</i> FTIR de celulosa.....	45
<i>Figura 24.</i> FTIR de la microcelulosa obtenida.....	48
<i>Figura 25.</i> Microscopia óptica de luz polarizada de la microcelulosa obtenida	49
<i>Figura 26.</i> Histograma de diámetro para la microcelulosa obtenida	51
<i>Figura 27.</i> Reacción de depolimerización con ácido sulfúrico.....	52
<i>Figura 28.</i> Mecanismo de hidrólisis acida de la celulosa con ácido sulfúrico	53
<i>Figura 29.</i> Mecanismo de incorporación de los grupos ester sulfato en la superficie de la microcelulosa	54
<i>Figura 30.</i> Espectro Raman para la microcelulosa (aumento x20, 2s, 1000 micras).....	56

<i>Figura 31.</i> Espectro FT Raman de celulosa I en el rango de 1550-1200 cm^{-1}	57
<i>Figura 32.</i> Espectro Raman para la microcelulosa en el rango de 1500 -1450 cm^{-1}	58
<i>Figura 33.</i> Espectro FTIR de hidrogel de microcelulosa.....	60
<i>Figura 34.</i> Espectro FTIR de hidrogel de microcelulosa en el intervalo 1500- 1300 cm^{-1}	62
<i>Figura 35.</i> Espectro FTIR de celulosa Sigma Aldrich en el intervalo de 1500 - 1250 cm^{-1}	62
<i>Figura 36.</i> Comparación Espectro FTIR de hidrogel de microcelulosa (rojo) y microcelulosa (azul) en el intervalo 1900- 500 cm^{-1}	63
<i>Figura 37.</i> Obtención de 2 capas en fotopolimerización de resina VeroBlue™	64
<i>Figura 38.</i> Fotopolimerización con el modo 2	65
<i>Figura 39.</i> Fotopolimerización manteniendo la distancia inicial	65
<i>Figura 40.</i> Fotopolimerización sucesiva de la muestra con el modo 1	66
<i>Figura 41.</i> Pruebas de ensayo del hidrogel de microcelulosa (AC)/VeroBlue™ en diferentes proporciones	67
<i>Figura 42.</i> Mezcla al 0.80 % elegido	69
<i>Figura 43.</i> Relación de segundo orden del tiempo de fotopolimerización en función del porcentaje de hidrogel de microcelulosa (%AC), para una gota en un área 1,44 cm^2	72
<i>Figura 44.</i> Relación de tercer orden del tiempo de fotopolimerización en función del porcentaje de hidrogel de microcelulosa (%AC), para una gota en un área 1,44 cm^2	72
<i>Figura 45.</i> Relación de cuarto orden del tiempo de fotopolimerización en función del porcentaje de hidrogel de microcelulosa (%AC), para una gota en un área 1,44 cm^2	73
<i>Figura 46.</i> Relación de quinto orden del tiempo de fotopolimerización en función del porcentaje de hidrogel de microcelulosa (%AC), para una gota en un área 1,44 cm^2	73
<i>Figura 47.</i> Muestra celulósica de 50 μL fotopolimerizada.....	78
<i>Figura 48.</i> FTIR del material compuesto líquido.....	79
<i>Figura 49.</i> Comparación del FTIR del material compuesto antes (rojo) y después (negro) de la fotopolimerización	81
<i>Figura 50.</i> Proceso de extracción de la celulosa modificada	90

III. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Dimensiones de nanopartículas de celulosa (Ortiz, 2015)	11
Tabla 2: Condiciones aplicadas en la preparación de microcelulosa	35
Tabla 3: Mezcla formada por 1-Hidrox ciclohexilfenilcetona y Polietilenglicoldimetacrilato	40
Tabla 4: Mezcla formada por 1-Fenil-1,2-propanodiona y Polietilenglicoldimetacrilato	40
Tabla 5: Mezcla formada por Óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbencil)fosfina y Polietilenglicoldimetacrilato	41
Tabla 6: Mezcla formada por Canforquinona y Polietilenglicoldimetacrilato	41
Tabla 7: Concentraciones de %AC en material compuesto	43
Tabla 8: Análisis FTIR de celulosa	46
Tabla 9: Análisis FTIR de la microcelulosa obtenida	48
Tabla 10: Relación de I/d en la muestra microcelulosa obtenida	50
Tabla 11: Resumen estadístico de microscopia óptica de luz polarizada	51
Tabla 12: Resumen estadístico de microscopia óptica de luz polarizada (continuación)	51
Tabla 13: Posiciones de las bandas y las asignaciones para el espectro Raman de la celulosa adaptado de (Kavler y Demsar, 2012)	57
Tabla 14: Análisis de FTIR de hidrogel de microcelulosa	61
Tabla 15: Relación del grosor de la capa, tiempo y %AC	70
Tabla 16: Concentraciones de %AC en material compuesto y tiempo promedio de fotopolimerización efectiva en área de 1.44 cm^2	71
Tabla 17: Datos extrapolados según modelos polinómicos de grado 3 y 5	74
Tabla 18: Significancia de los coeficientes del modelo polinómico de grado 3	76
Tabla 19: Estabilidad química del material compuesto	77
Tabla 20: Análisis de FTIR del material compuesto	79
Tabla 21: Mezcla formada por Etil- 4-dimetilaminobenzoato y Polietilenglicoldimetacrilato	91
Tabla 22: Mezcla formada por 2-Hidroxi-2-metilpropiofenona y Polietilenglicoldimetacrilato	91
Tabla 23: Mezcla formada por Canforquinona y Gliceroldimetacrilato	91
Tabla 24: Mezcla formada por 1-Fenil-1,2-propanodiona y Gliceroldimetacrilato	91
Tabla 25: Mezcla formada por Óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbencil)fosfina y Gliceroldimetacrilato	92
Tabla 26: Mezcla formada por 2-Hidroxi-2-metilpropiofenona y Gliceroldimetacrilato	92
Tabla 27: Mezcla formada por Etil- 4- dimetilaminobenzoato y Gliceroldimetacrilato	92
Tabla 28: Mezcla formada por 1-Hidrox ciclohexilfenilcetona y Gliceroldimetacrilato	92
Tabla 29: Mezcla formada por 1-Fenil-1,2-propanodiona y 1,4-Butanodioldimetacrilato	93
Tabla 30: Mezcla formada por Etil- 4- dimetilaminobenzoato y 1,4-Butanodioldimetacrilato	93
Tabla 31: Mezcla formada por Óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbencil)fosfina y 1,4-Butanodioldimetacrilato	93

Tabla 32: Mezcla formada por Canforquinona y 1,4-Butanodioldimetacrilato	93
Tabla 33: Mezcla formada por 1-Hidroxiciclohexilfenilcetona y 1,4-Butanodioldimetacrilato.....	94
Tabla 34: Mezcla formada por 2-Hidroxi-2-metilpropiofenona y 1,4-Butanodioldimetacrilato	94

1. RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló un material compuesto fotopolimerizable que cumple los requerimientos técnicos para ser usado como material base para la impresión 3D por microesterolitografía, teniendo como reactivo de partida la celulosa, que es una fuente vegetal abundante y económica. Primero se realizó la hidrólisis ácida de la celulosa, tras lo cual se obtuvo la microcelulosa que fue caracterizada por FTIR, Raman y microscopía óptica de luz polarizada. Por un proceso de tratamiento ácido de la microcelulosa se obtuvo un hidrogel de microcelulosa. Se preparó el material compuesto por mezcla, hidrogel de microcelulosa, canforquinona y polietilenglicoldimetacrilato. Posteriormente, se realizó la caracterización del material compuesto y se determinó el potencial fotopolimerable por absorción de la luz en un rango específico de longitud de onda UV/Vis, siendo la fotopolimerización radicalica, insoluble en solventes polares, rígido y con propiedades de termo modelamiento al ser expuestos a la longitud de onda en el proceso de fotopolimerización. Finalmente, se ensayaron los distintos aditivos para su fotopolimerización en un rango de 430-660 nm de UV/Vis, con lo que se obtuvo una fotopolimerización instantánea. El principal aporte tecnológico que puede mencionarse, es la obtención de un material compuesto basado en resina fotopolimerizable con hidrogel de microcelulosa. Con este material se logró imprimir una semi esfera en 3D con propiedades biodegradables.

ABSTRACT

In the present work, a photopolymerizable composite material was developed that meet the technical requirements to be used as the base material for 3D printing by microsterolithography, having cellulose as a starting reagent, which is an abundant and economical plant source. First the acidic hydrolysis of the cellulose was carried out, after which the microcellulose which was characterized by FTIR, Raman and polarized light microscopy. Microcellulose hydrogel was obtained by acid treatment of the microcellulose. The composite material was prepared by mixing microcellulose hydrogel, camphorquinone and polyethylene glycol dimethacrylate. Subsequently, the characterization of the composite material was carried out and the photopolymer potential was determined by absorption of light in a specific range of UV /Vis wavelength, being the radical photopolymerization, insoluble in polar solvents, rigid and with thermo-modeling properties at be exposed to the wavelength in the photopolymerization process. Finally, the different additives were tested for photopolymerizable in a range of 430-660 nm of UV/Vis, whereby instant photopolymerization was obtained. The main technological contribution that can be mentioned is the obtaining of a composite material based on photopolymerizable resin with microcellulose hydrogel. With this material it was possible to print a semi-sphere in 3D with biodegradable properties.

2. INTRODUCCIÓN

En la actualidad los polímeros sintéticos son relativamente económicos y presentan propiedades o características que los hacen atractivos al consumidor. Por ello su uso aumenta indiscriminadamente con el transcurso de los años, al igual que los residuos que generan. Se tiene conocimiento de las desventajas de estos materiales poliméricos las cuales son: una vida útil corta, la resistencia a la degradación y problemas ecológicos. Actualmente, las investigaciones centran su atención en minimizar los efectos de los desechos poliméricos en el ambiente, por lo que se pretende obtener polímeros que cuenten con un tiempo de vida útil prolongada o de lo contrario que su degradación sea corta.

Por otra parte, la comunidad científica ha mostrado interés en la celulosa por ser el polímero natural más importante y casi inagotable. Asimismo, muchas investigaciones están en la búsqueda de nuevos métodos para la obtención de diversos derivados de celulosa y sus potenciales aplicaciones.

Las nanocelulosas combinan propiedades importantes de la celulosa tales como: hidrofobicidad, amplia capacidad de modificación química, versatilidad de formación de las fibras semicristalinas, entre otras. Por ser materiales a nanoescala presentan las siguientes características específicas: una gran área superficial, dimensiones y funciones, que a su vez dependen principalmente de la fuente de la celulosa (Klemm et al., 2011). Es abundante en la naturaleza, tiene propiedades mecánicas mejoradas significativamente y estabilidad térmica frente a compuestos poliméricos convencionales y biodegradables. Estas características la hacen atractiva, por lo que ha tenido una importante atención en los últimos años (Tajul et al. 2013; Kalia et al. 2013). Estas propiedades

pueden ser aprovechadas en la producción del material compuesto fotopolimerizable que al incorporar la celulosa modificada sirva como reforzante polimérico biodegradable. La aplicación de nanofibras de celulosa en el refuerzo polimérico es un campo relativamente nuevo de investigación (Pulido et al. 2016; Kargarzadeh et al. 2017).

3. ANTECEDENTES

3.1. CELULOSA

La celulosa es un recurso natural abundante y un polímero orgánico que representa alrededor de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas anuales de biomasa (Buffa et al. 2014; Cankaya, 2015; Moran et al. 2008 y Poletto et al. 2013).

Como se aprecia en la Figura 1 la celulosa consiste de moléculas de glucosa y se compone de dos anillos de anhidroglucosa $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Li et al., 2009), unidos entre sí a través de un oxígeno covalente unido al C1 de un anillo de glucosa y al C4 del anillo adyacente ($1 \rightarrow 4$ enlace), el llamado enlace glucosídico β 1-4 y puentes de hidrógeno (Poletto et al. 2013). El polímero lineal de glucosa forma una estructura similar a una cinta plana que es soportada por fuerzas de Van der Waals así como por enlaces de hidrógeno intra e inter moleculares que lo hacen presentar un arreglo cristalino (Brown et al. 1996). El grado de polimerización, n , varía entre 10000 y 15000, donde n depende de la fuente de la celulosa (Poletto et al. 2013).

La celulosa es un polisacárido semicristalino que aparece en la naturaleza en forma de fibras (Figura 2) con un ancho que varía entre 5 y 20 micrómetros y una longitud que oscila entre 0,5 y varios milímetros (Kalia et al. 2013). Aproximadamente 36 moléculas individuales de celulosa son ensambladas de manera natural, para formar unidades llamadas fibras elementales (nanofibrillas), que a su vez se empaquetan para formar largas unidades llamadas celulosa microfibrilada (microfibrillas) con diámetro de 20 a 50nm y varios micrómetros de longitud (Lavoine et al. 2012)

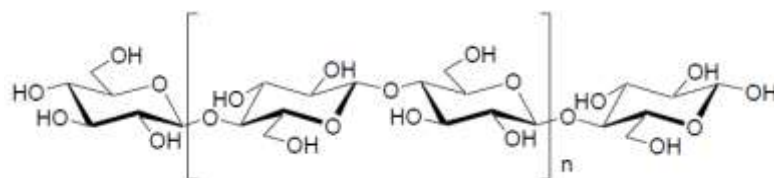


Figura 1. Estructura química de la celulosa (Siqueira et al. 2010)

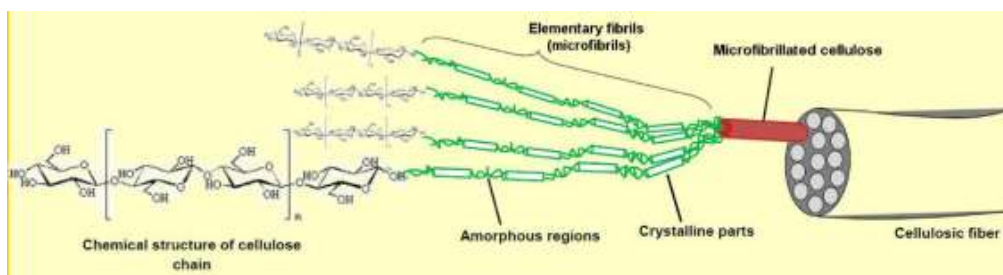


Figura 2. Estructura de la fibra de celulosa (Lavoine et al. 2012)

Cuando la celulosa se encuentra en escala nanométrica, sea por tratamientos químicos o físicos, muestra propiedades extraordinarias que pueden utilizarse para crear materiales de características únicas (Carchi, 2014). Actualmente, se ha prestado mucha atención a la misma, en especial a su alta disponibilidad y bajo precio (Borysiak y Grzabka, 2015).

En la celulosa, al igual que en muchos polímeros, se da la coexistencia de fases cristalinas (secciones altamente ordenadas, llamadas nanocelulosa cristalina, NCC) y amorfas (regiones desordenadas, llamadas nanocelulosa fibrilada, NFC). Como señalan (Castro y Delgado, 2016; Moran et al. 2008): “Las fibras de celulosa tienen forma de prisma rectangular, cuyas dimensiones varían según la fuente de la celulosa, siendo la longitud de 10 a 200 nanómetros, y el ancho es de 3 a 50 nanómetros”.

Luego de remover las partes amorfas de la celulosa mediante una hidrólisis ácida selectiva, quedan las partes cristalinas, las cuales son menos reactivas debido a su ordenamiento.

Las fibras de nanocelulosa (NFC) presentan gran disponibilidad, renovabilidad, bajo costo, resistencia mecánica, gran área superficial y biodegradabilidad, convirtiéndola en un material atractivo para las aplicaciones de empaquetado de los polímeros sintéticos y una futura utilización como refuerzo de matrices biodegradables (Moran et al. 2008; Pulido et al. 2016; Wei et al. 2014).

3.2. REACTIVIDAD DE LA CELULOSA

La celulosa es un producto químico activo debido a la presencia de grupos hidróxilo en cada unidad de anhidroglucosa. Estos grupos hidroxilo son los principales responsables de las reacciones de la celulosa.

La recalcitrancia (resistencia de la célula vegetal a su desconstrucción) representa un obstáculo mayor para la separación de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Esta recalcitrancia se debe al carácter cristalino de la celulosa, la cual se encuentra incrustada en una matriz de polímeros- lignina y hemicelulosa. La separación de estos tres componentes de la celulosa natural se logra mediante un primer paso o pretratamiento. Es importante considerar que el pretratamiento va a depender de la naturaleza de la fuente de celulosa natural disponible y la eficiencia de la depolimerización variará según el método de pretratamiento seleccionado, ya que este puede afectar el comportamiento químico de la celulosa (Cristoph y Muñoz, 2015).

Los compuestos obtenidos de las modificaciones químicas de la celulosa son llamados derivados de celulosa. Como mencionan (Agbor et al. 2011) el utilizar NaOH, KOH, Ca(OH)_2 en el pretratamiento provocan hinchamiento, incrementan el área superficial, disminuyen el grado de polimerización y ocasionan la

separación de los enlaces estructurales de hemicelulosa y lignina como se muestra en la Figura 3.

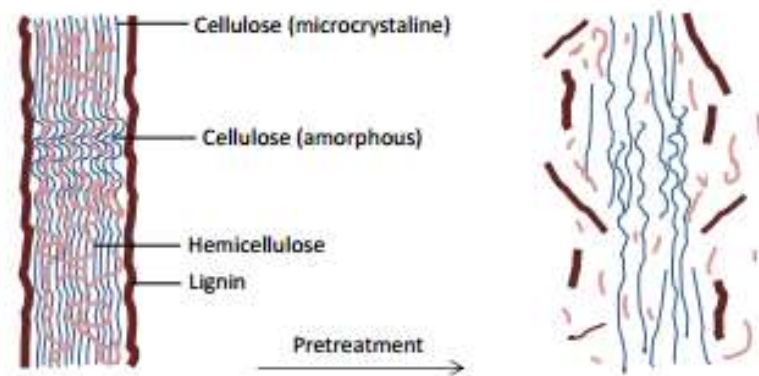


Figura 3. Efecto de una operación de pretratamiento sobre fibras lignocelulósicas (Rehman et al. 2013)

Chistoph y Muñoz (2015) señalan que el método del tratamiento depende fuertemente de la naturaleza de la fuente de celulosa natural disponible y su eficiencia en la depolimerización.

3.3. PROCEDIMIENTO QUÍMICO- HIDRÓLISIS ÁCIDA

La depolimerización de celulosa por medio de una hidrólisis ácida es un proceso usado para remover las regiones amorfas: hemicelulosa y lignina (Chistoph y Muñoz, 2015; Lopez et al. 2011) esquematizado en la Figura 4.

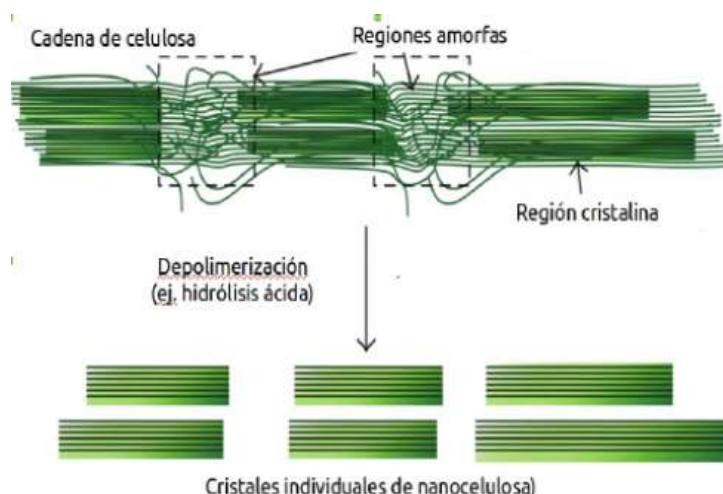


Figura 4. Depolimerización de celulosa (Chistoph y Muñoz, 2015)

El tratamiento con ácido sulfúrico de las fibras de celulosa hidroliza las regiones amorfas de fibrillas de celulosa, dejando fibras en fragmentos en forma de varilla con cargas negativas (Castro y Delgado, 2016; Lopez et al. 2011). Estas agujas de celulosa altamente cristalinas presentan tamaño nanométrico llamados *whiskers*, nanocristales o nanofibras de celulosa. Además, forman suspensiones acuosas estables debido a grupos sulfato que se han introducido en la superficie durante la hidrólisis a través de la esterificación de los grupos hidroxilo que son altamente reactivos, formando un sistema coloidal que puede ayudar a la estabilización (Beck et al., 2005; Castro y Delgado, 2016; Roman y Winter, 2004). Los *whiskers* de celulosa (CW) son monocristales muy delgados que ofrecen muchas ventajas al ser usados como partículas de refuerzo en compuestos de

matrices poliméricas (Lopez et al. 2011), presentan una alta relación de aspecto (L/d , siendo L la longitud y d el diámetro) que van de 1 a 100 nm (Xioali et al. 2015).

La celulosa microcristalina (MCC) obtenida del proceso depolimerización permite obtener pequeños fragmentos que oscilan entre decenas y centenas de micras (Marfisi y Rojas, 2014).

3.4. NANOPARTÍCULAS DE CELULOSA

Existen tres subcategorías de nanocelulosa: celulosa microfibrilada (MFC), celulosa nanocristalina (NCC o Whiskers) y nanocelulosa bacteriana (BNC).

La microestructura de un microfibril (Figura 5) con un diámetro aproximado de 10 nm, está conformado principalmente por tres tipos de polímeros: hemicelulosa (19-45%), lignina (15-35%) y nanocelulosa (30-50%) (Chistoph y Muñoz, 2015).

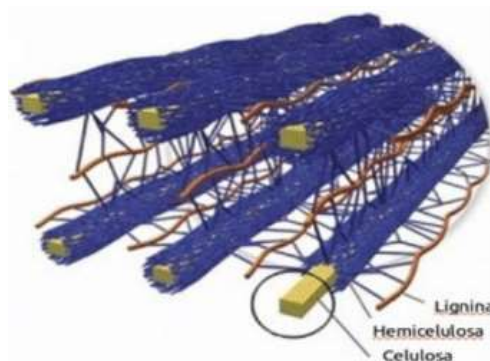


Figura 5. Microestructura de un microfibril con un diámetro aproximado de 10nm (Chistoph y Muñoz, 2015)

Los nanocristales que presentan una concentración límite inferior no tienen orden y forman una fase isotrópica. Por encima de una concentración crítica, los nanocristales se ordenan y conducen a la formación de una fase cristalina líquida anisotrópica, que, al dejarlo en reposo por un largo tiempo, se asentará en el fondo del recipiente (Beck et al. 2005; Castro y Delgado, 2016). Como puede

observarse en la Figura 6, la altura de la fase anisotrópica se depositó al fondo del recipiente y es proporcional a la concentración de los nanocristales de celulosa (Castro y Delgado, 2016). Mientras que en la Figura 7 los nanocristales de celulosa una vez oxidados aumentan su afinidad con el agua por lo que se puede observar suspensiones estables y concentraciones elevadas con el trascurso del tiempo (Buffa et al. 2014).

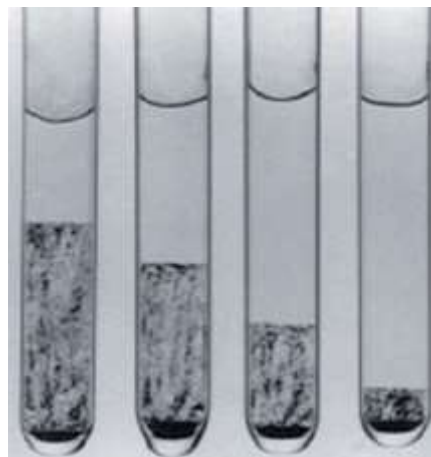


Figura 6. Separación de fases de suspensiones de celulosa en agua pura a diferentes concentraciones. De izquierda a derecha, las concentraciones de las muestras son 8,78; 7,75; 6,85 y 5,78 wt % respectivamente (Dong et al. 1996)

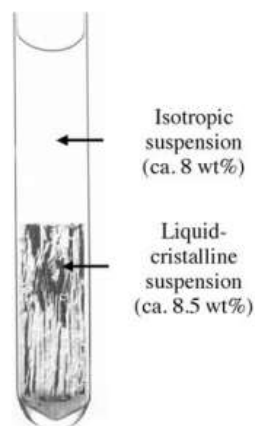


Figura 7. Suspensión bifásica de nanocristales de celulosa en agua. La muestra está en un vaso plano microslide (ancho: 10 mm, profundidad: 1 mm) (Klemm et al., 2011)

En un microscopio óptico con polarizadores ópticos cruzados, los cristales líquidos colestéricos de la nanocelulosa muestran un patrón de huellas dactilares

y colores iridiscentes (Figura 8). La distancia que toma una rotación completa de capas se llama “tono quiral” (Araki et al. 2000).



Figura 8. Textura de los cristales líquidos de nanocristales de celulosa visto en un microscopio óptico de luz polarizada, Patrón de huella dactilar en la fase nemática quiral de la suspensión directamente hidrolizada en H_2SO_4 (contenido sólido inicial 5,4%) escala 200 μm (Araki et al. 2000)

En la Tabla 1 se presentan las dimensiones y la relación L/d de las nanopartículas de celulosa.

Tabla 1: Dimensiones de nanopartículas de celulosa (Ortiz, 2015)

Tipo de nanopartículas	Sinónimos	Diámetro (nm)	Longitud (nm)	L/d
Celulosa nanocristalina	Nanocristales de celulosa, nanowhiskers, whiskers, monocristales, microcristales	5 – 70	100 – 250 nm	10 – 100
Celulosa microfibrilada	Microfibrillas, nanofibrillas, nanofibras, fibrillas	5 – 60	>10,000	> 1,000

3.5. OBTENCIÓN DE NANOPARTICULAS DE CELULOSA

La nanocelulosa se obtiene principalmente por dos métodos el mecánico y el químico. Por el método mecánico se logra obtener cristales de tamaño uniforme; sin embargo, la desventaja es la disminución del porcentaje de cristalinidad al someter los cristales a la acción mecánica progresiva. Por otro lado, el método químico involucra una depolimerización de la celulosa con el ácido sulfúrico a una determinada concentración, controlando la temperatura por un intervalo de

tiempo, el cual va a depender de la concentración del ácido. Para detener la reacción, la muestra se diluye con agua desionizada. El agua también es usada como un vehículo para dispersar las nanofibras de celulosa la cual puede ser centrifugada para concentrarla. El precipitado al ser sonificado puede romper los agregados y formar una suspensión coloidal (Tajul et al. 2013).

Borysiak y Grzabka (2015) obtuvieron NCC I mediante hidrólisis controlada de 10 g de celulosa tratada con 100 mL de H_2SO_4 64% con agitación continua por 30 min. La hidrólisis se detiene mediante la adición de 500 mL de agua. La suspensión se centrifuga a 10 000 rpm por 10 min y posteriormente se lava con agua hasta alcanzar un pH cercano a 7. El NCC I obtenido se seca a 90°C por 6 h. Asimismo para obtener la NCC II ambos investigadores siguieron los pasos descritos anteriormente, pero sumergiendo 7 g de celulosa en 70 mL de H_2SO_4 al 64 %.

Pulido et al. (2016) depositaron la celulosa blanqueada en una solución de H_2SO_4 al 64 % durante 45 minutos y detuvieron la reacción con 5 L de agua desionizada por 2 h y centrifugaron la suspensión a 600 rpm por 10 min. Concluyeron que mediante este proceso se rompe las partes amorfas mientras que las partes cristalinas se mantienen intactas por presentar resistencia a la hidrólisis ácida.

3.6. MODIFICACIÓN DE LA NANOCELULOSA

El carácter hidrófilo de la nanocelulosa es un limitante, al disminuir la compatibilidad con las matrices poliméricas siendo necesario introducir grupos químicos que puedan mejorar la interrelación matriz- relleno, remplazando grupos hidroxilos que se encuentran en la superficie de la celulosa

Los nanocristales de celulosa se preparan generalmente mediante hidrólisis con ácido sulfúrico que induce la formación de grupos éster sulfato en la superficie de las nanopartículas. La superficie reactiva facilita la adición de las especies químicas con lo cual alcanzan diferentes propiedades en la superficie (Lopez et al. 2011) y amplían su rango de aplicación (Buffa et al. 2014). Estos restos cargados, cuya densidad aumenta con la gravedad, concentración del ácido, temperatura y tiempo de tratamiento son responsables de la alta estabilidad de las suspensiones acuosas de nanocristales preparados con ácido sulfúrico (Kargarzadeh et al. 2017).

La modificación química de la celulosa generalmente implica esterificación o eterificación de los grupos hidroxilo (Figura 9). El acetato de celulosa se obtiene por hidrólisis parcial de triacetato de celulosa con agua y una pequeña cantidad de ácido acético y agua (Moran et al. 2008). El triacetato resultante puede hidrolizarse en solución sí es soluble en determinados solventes (Rosero, 2013).

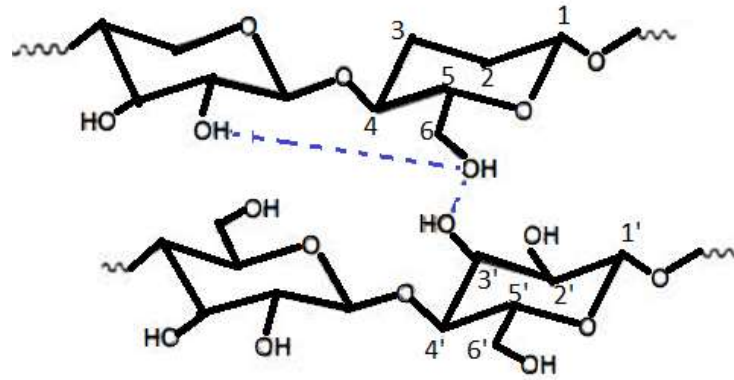


Figura 9. Molécula de celulosa

Rosero (2013) menciona que para obtener triacetato de celulosa se necesita: el agente acetilante (anhídrido acético), el catalizador (H_2SO_4), el disolvente (ácido acético), la temperatura constante ($50\text{ }^\circ\text{C}$) y tiempo (5-6 horas) tal como se observa en la Figura 10.

Tajul et al. (2013) mencionan: El pretratamiento de las fibras con anhídrido acético sustituye los grupos hidroxilo de polímero de la pared celular con grupos acetilo, modificando las propiedades de estos polímeros para que sean hidrófobos.

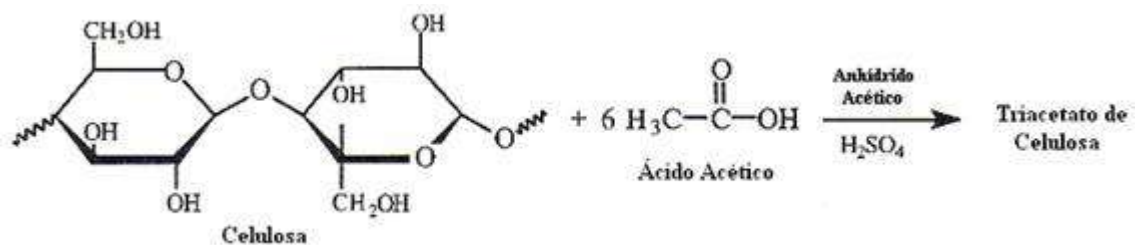


Figura 10. Reacción de acetilación de la celulosa (Rosero, 2013)

Se realiza el control de la solubilidad del acetato en alcohol/benceno. Si se añade agua se paraliza la hidrólisis observándose un precipitado en forma de “copos”. Un mayor grado de sustitución en los derivados de celulosa les otorga

características hidrófobas (Rosero, 2013; Moran et al. 2008) como se observa en las Figura 11 y 12.

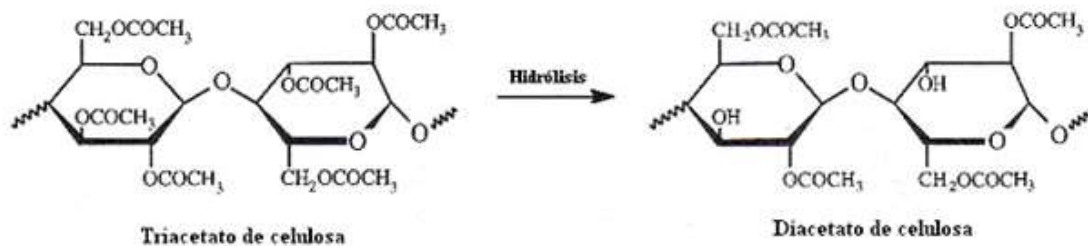


Figura 11. Reacción de hidrólisis parcial de triacetato con agua (Rosero, 2013)

En la biodegradación de la celulosa se disminuye el peso molecular y se obtienen menores grados de cristalinidad y mayor solubilidad en agua (Moran et al. 2008).

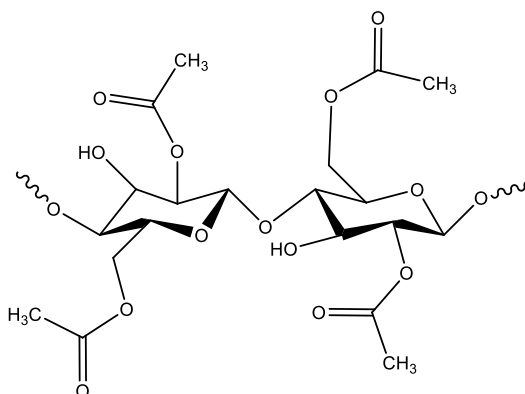


Figura 12. Diacetato de celulosa

3.7. APLICACIONES DE LAS NANOPARTICULAS DE CELULOSA

Las nanopartículas, macrofibras y polímeros de celulosa tienen diversas aplicaciones químicas en: pigmentos, rellenos aditivos que mejoran la fuerza, recubrimientos en envases, filtros, adhesivos, membranas, etc.

Los derivados de celulosa pueden ser solubles en agua (la metilcelulosa, la hidroxietilcelulosa o la carboximetilcelulosa) o pueden ser insolubles (el acetato de celulosa, el nitrato de celulosa, o la etilcelulosa, entre otros).

De los ésteres de celulosa, el acetato de celulosa es el más barato de todos, aunque tiene menor estabilidad dimensional y la mayor densidad (factor determinante en el costo por volumen). Su reducido precio, la dureza, la transparencia y la facilidad de aceptación de colorantes y pigmentos para producir artículos de alto brillo, hacen razonable la utilización del acetato de celulosa.

Favier (1955, como se citó en Ortiz, 2015) reportó en 1955 el uso de fibrillas de celulosa nanocristalina como filtros de refuerzo en nanocompuestos a base de poli(estirenocobutil acrilato)(poli(S-co-BuA) y a partir de entonces se incrementó el interés en la producción nanocompositos poliméricos reforzados con nanopartículas de celulosa.

El esquema de la Figura 13 muestra las aplicaciones potenciales de la celulosa.

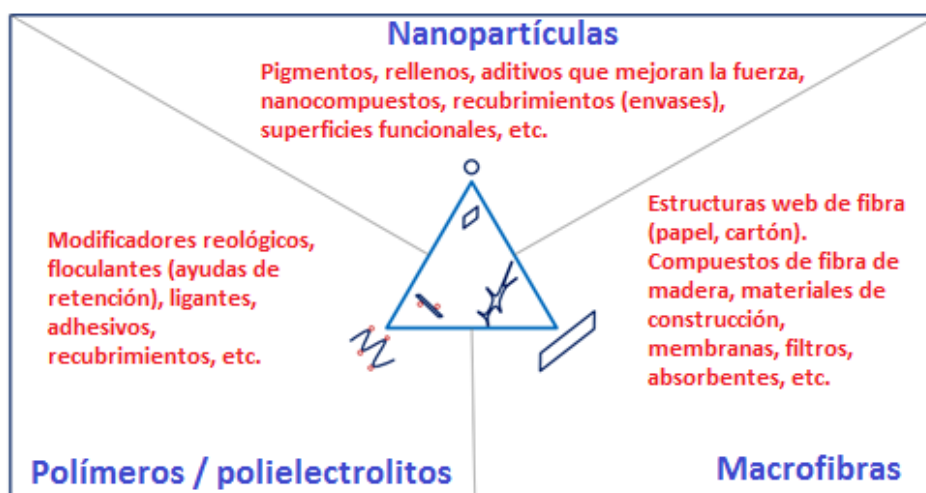


Figura 13. Identificando aplicaciones potenciales de la celulosa adaptado de (Hans-Peter, 2010)

3.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.8.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

La espectroscopía UV-Vis aprovecha el siguiente fundamento: las transiciones electrónicas en las moléculas ocurren cuando éstas absorben energía lumínica, según la longitud de onda utilizada y la cantidad de energía absorbida la cual depende de su estructura y concentración. Esta técnica nos permite básicamente medir la absorbancia o transmitancia de la radiación cuando atraviesa un conjunto de moléculas. El análisis espectrofotométrico cuantitativo se realiza aplicando la ley de Lambert-Beer, la cual relaciona la concentración de las moléculas en la sustancia, con la absorbancia de energía lumínica cuando es atravesada por la radiación.

3.8.1.1. ESTUDIO UV- VIS DE FOTOINICIADORES

Los fotoiniciadores UV son sustancias químicas que contienen grupos funcionales enlazados a anillos aromáticos, con o sin sustituyentes, son sumamente susceptibles a la energía radiante y producen sustancias reactivas en presencia de energía luminosa la cual favorece la formación de iones o radicales.

3.8.1.2. INFLUENCIA DE UN FOTOINICIADOR EN UN MONÓMERO

De acuerdo a la bibliografía reportada del proveedor (Sigma-Aldrich) el espectro UV del compuesto 1-Hidroxiciclohexilfenilcetona se muestra en la Figura 14 donde se observa que el pico máximo de absorción ocurre a 250 nm.

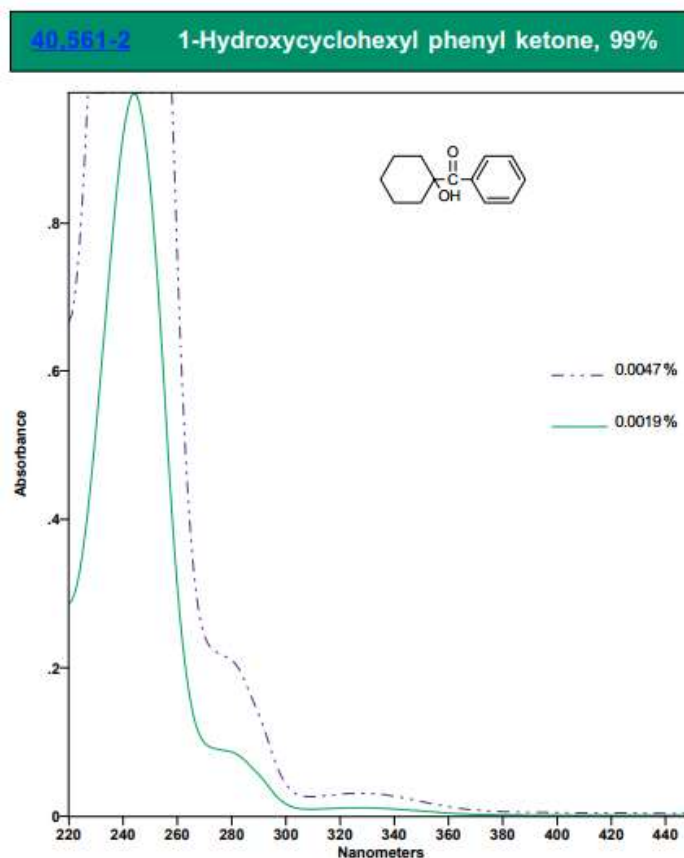


Figura 14. Espectro UV 1-Hidroxiciclohexilfenilcetona, 99% (Sigma-Aldrich)

Así mismo en la Figura 15, el espectro UV de 2-Hidroxi-2-metilpropiofenona, 97% (Sigma-Aldrich) presenta un pico máximo de absorción como en el caso anterior.

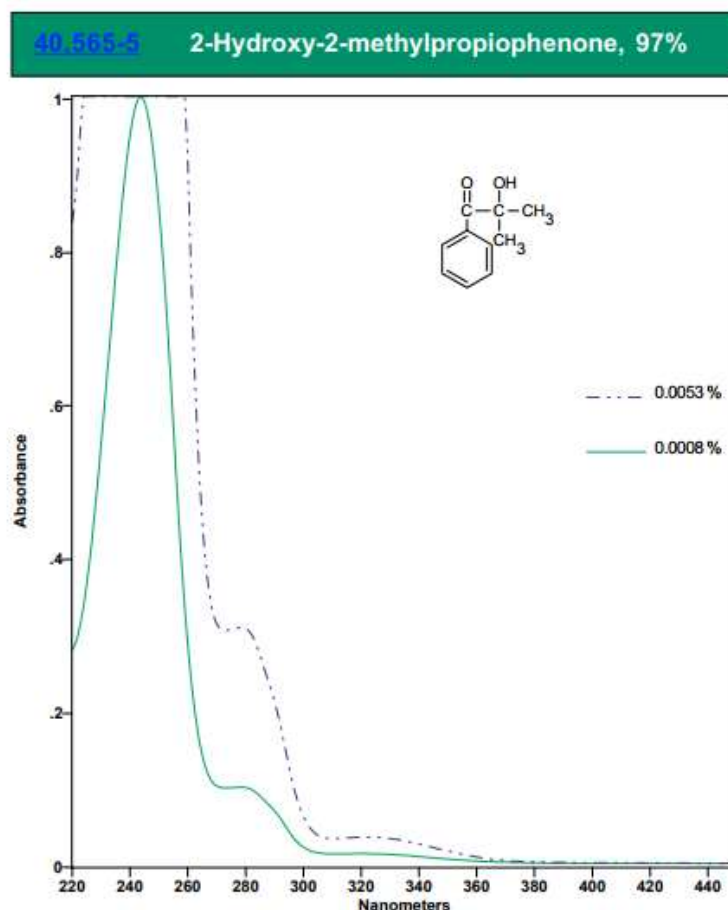


Figura 15. Espectro UV de 2-Hidroxi-2-metilpropiofenona, 97% (Sigma-Aldrich)

Por otro lado, se sabe que el fotoiniciador 4,4'-Bis(dietilamino)benzofenona es un eficiente fotoiniciador UV y donador de hidrógeno que absorbe a 377 nm. Es usado principalmente en el sector de la electrónica. Además, presenta una absorción de longitud de onda larga, 360 nm.

Como se observa en la Figura 16, que el compuesto 4,4'-Bis(dietilamino)benzofenona presenta dos picos de absorbancia, siendo su pico más alto a 377 nm. Las concentraciones están expresadas en % peso de soluto

en volumen de solvente (metanol). Como puede apreciarse la longitud de onda a 380 nm sigue presentando una buena absorción.

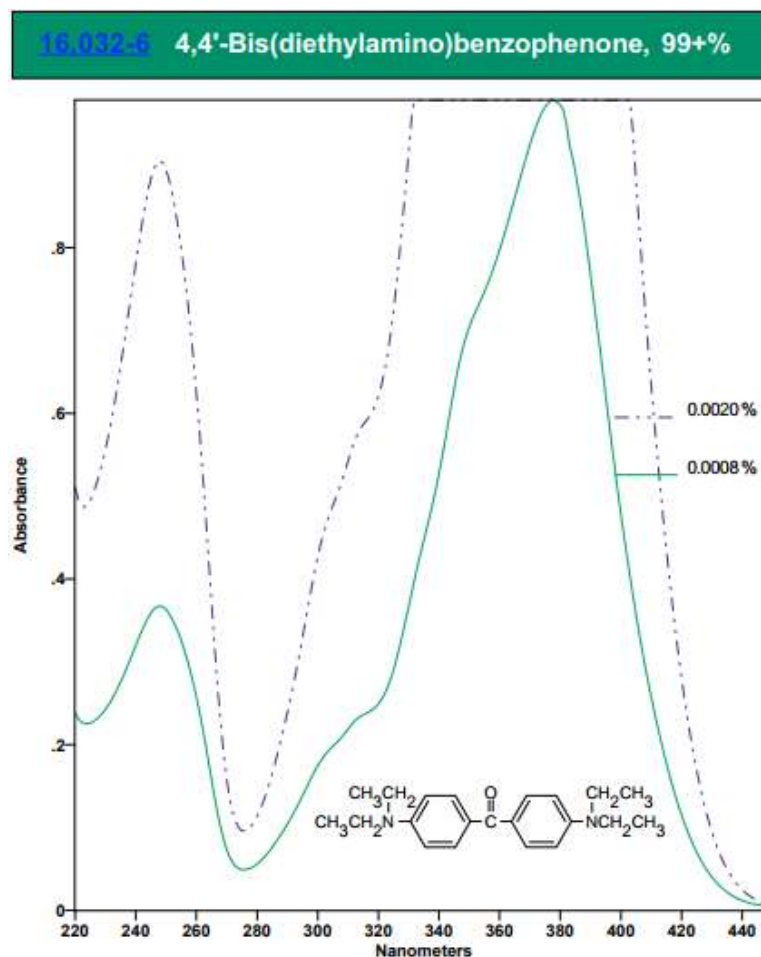


Figura 16. Espectro UV de 4,4'-Bis(diethylamino)benzofenona (Sigma-Aldrich)

En la Figura 17 puede observarse el efecto hipercrómico, es decir, un aumento en la intensidad de un máximo de absorción al variar la concentración.

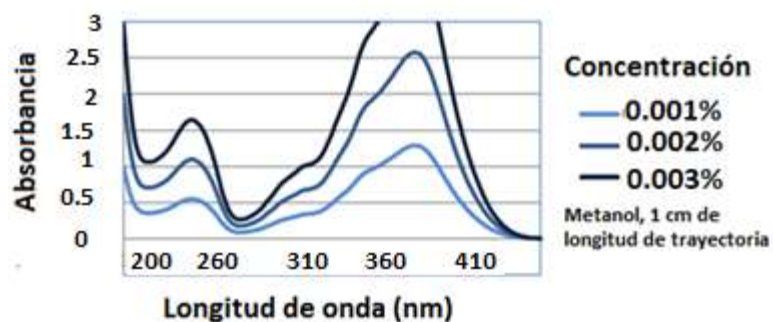


Figura 17. Espectro UV de fotoiniciador a diversas concentraciones adaptado de (Lambson)

El fotoiniciador canforquinona pertenece al grupo de las diacetonas y se activa en el rango de 400 a 500 nm, presentando su máxima absorbancia alrededor de 470 nm, como puede apreciarse en la Figura 18. Es usada ampliamente como fotosensibilizador para el curado en luz visible. Este fotoiniciador es el más importante pues inicia la fotopolimerización del compuesto en la resina dental (Neumann et al. 2008).

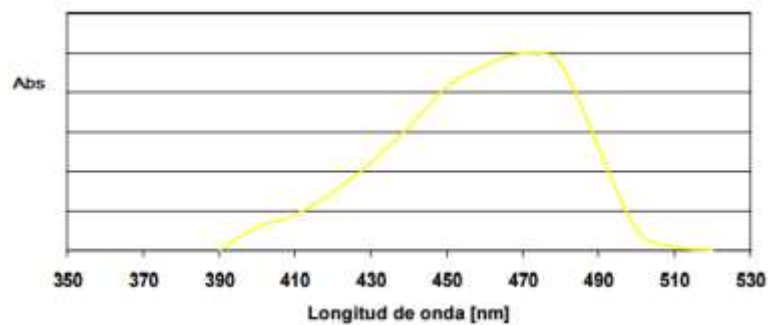


Figura 18. Espectro de absorción de la Canforquinona (Invoclar-Vivadent, 2009)

Las propiedades físicas reportadas de la Canforquinona son:

Apariencia: Sólido amarillo pálido

Punto de fusión: 92 °C

Contenido de humedad: 0,5 % w/w máx.

3.8.2. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Esta técnica de caracterización se basa en el registro simultáneo de todas las frecuencias del espectro IR por el detector. Se consigue si la luz policromática de la fuente luminosa IR, con la misma intensidad y banda de frecuencia se transforma en un interferograma que está en función del tiempo. Después del paso de la radiación, a través de la muestra, se vuelve a convertir el interferograma en un espectro mediante una operación matemática, obteniéndose finalmente el espectro deseado.

Los resultados de FTIR nos ofrecen la observación de bandas características en regiones específicas que nos permite identificar los grupos funcionales presentes en la molécula analizada.

3.8.2.1. FTIR DE LA RESINA PATRÓN VEROBLUE™

En la Figura 19 se muestran bandas características del patrón referente resina VeroBlue™. Se evidencia que su absorción se encuentra en la región ultravioleta del espectro en el rango de 240 a 370 nm.

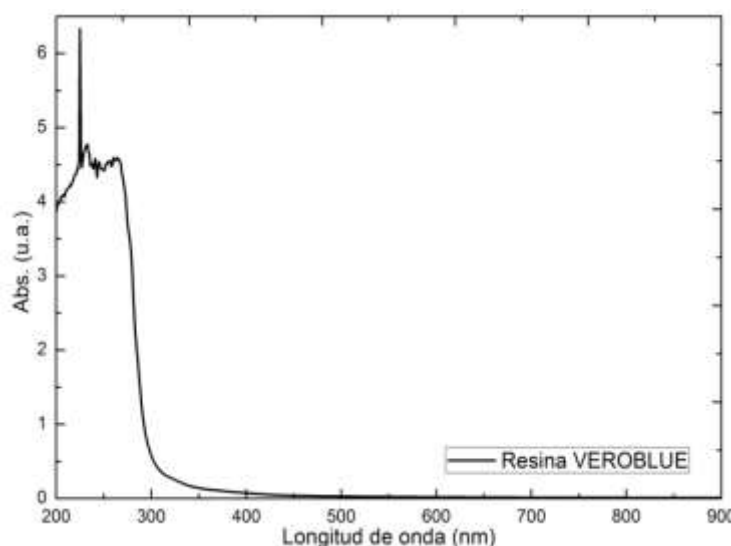


Figura 19. Espectro de absorción de la resina VeroBlue™ (patrón)

3.8.3. ESPECTROSCOPÍA RAMAN

La aplicación de métodos espectroscópicos para el análisis de la estructura de fibra celulósica FTIR y la espectroscopia Raman son aplicables y complementarias al análisis de estructuras materiales. En la espectroscopia Raman, la muestra se irradia con una luz monocromática (láser) de diferentes longitudes de onda (de 229 cm^{-1} a 1064 cm^{-1}).

La espectroscopia Raman produce información importante sobre el material que se analiza, permite la diferenciación de materiales y se puede determinar si los materiales son los mismos o diferentes comparando los espectros Raman. La cuantificación de la composición de material y propiedades se puede estudiar

mediante los cambios en los detalles del espectro, tales como la altura, ancho y la posición de las bandas Raman y además determinar cosas como:

- La cantidad relativa de material.
- Espesor de la capa, desde monocapa hasta cientos de nanómetros.
- Cristalinidad, ya sea bajo compresión o tensión.

3.9. FOTOPOLIMERIZACIÓN DE LA MEZCLA (FOTOINICIADOR Y MONÓMERO)

3.9.1. Factores que intervienen en la fotopolimerización

La palabra *composite*¹ se encuentra literatura y revistas de odontología para indicar a la mezcla de fotoiniciador, monómero y otros componentes; sin embargo, en ciencias de materiales y en química es mejor llamarla mezcla porque está constituida por una matriz polimérica y otra reforzante, la cual se encuentra adherida a la primera.

Sanches y Espías (2002) mencionan que son tres los factores que intervienen en la fotopolimerización. El primero es el tipo de fotoiniciador, que permite la activación a una determinada longitud de onda. El segundo es la cantidad de pigmentos presentes en el *composite* los cuales influyen en la dispersión de la luz. A mayor cantidad de pigmentos será mayor el tiempo de exposición para una correcta fotopolimerización. El tercero es el grosor de la capa. Este es directamente proporcional a la contracción durante la polimerización provocando el despegamiento de la capa adhesiva.

Para la fotopolimerización se debe considerar las siguientes condiciones de trabajo. La longitud de onda debe estar dentro de los rangos de mayor absorbancia del fotoiniciador. Se debe mantener la distancia para evitar pérdidas de intensidad siendo más efectiva la radiación lumínica. La proximidad de la luz de la superficie del material favorece la fotopolimerización. La lámpara debe

¹ En la presente tesis se le ha escrito *composite* en cursiva (solo en la parte 3 Antecedentes) para denotar que si bien no es correcto su uso en ciencias de materiales, si es aceptado en la literatura del ámbito dental.

tener una intensidad mínima de 350 - 400 nW/cm². El tiempo de exposición recomendable es 40 segundos a 400 mW/cm². Existe una relación de dependencia entre el tiempo de exposición y la profundidad de polimerización (Invoclar-Vivadent, 2009).

Durante la polimerización se observan dos fases: pre gel y post gel. En la primera se observa el hidrogel, de aspecto gomoso que presenta un mecanismo de gelificación (asociaciones macromoléculas). Al incorporar polímeros sintéticos se lograría obtener hidrogeles compuestos con propiedades específicas (Sannino et al. 2009). Tal como menciona Sanches y Espías (2002) en la primera fase: *“Las cadenas formadas tienen una cierta flexibilidad, capaz de absorber las tensiones generadas por la contracción sin transmitirlas a la interfase adhesivamente”*. Por otro lado, en la fase post gel: *“las cadenas pierden la flexibilidad por lo que ya no son capaces de amortiguar las tensiones generadas las cuales pueden transmitirse a la capa adhesiva con el posible despegamiento puntual de la misma”*.

Para evaluar la eficacia de una fotopolimerización a escala de laboratorio existen tres pruebas que pueden ser usadas. Una de ellas es el grado de conversión, para la cual en la actualidad se emplean lámparas ledes que alcanzan entre 80-85 %. Se ha reportado que los *composites* que incorporan relleno inorgánico disminuyen la contracción de polimerización, alcanzando valores de 1,5 al 3,5 %, pero aún sigue siendo un inconveniente la contracción del material. El uso de las múltiples formas de nanofibras y nanocristales de celulosa permitirían obtener nanocompuestos con mejores propiedades mecánicas, mediante la incorporación de pequeñas cantidades (<10 % en peso) de nanomaterial como material reforzante dentro de una matriz polimérica (Riva et al. 2014). Otro factor

importante a considerar son las propiedades mecánicas tales como dureza, flexión, módulo de Young entre otras. Se recomienda que en la fase inicial se disminuya la intensidad de la luz, para que la fase pre-gel tenga una mayor duración, permitiendo así la formación de largas cadenas poliméricas que van a absorber las tensiones y optimizar las propiedades ópticas (Sanches y Espías, 2002).

3.9.2. Relación entre la profundidad de polimerización y la translucidez de la mezcla

Como explica (Invoclar-Vivadent, 2009) un *composite* fotopolimerizable ideal es ópticamente transparente y por consiguiente presenta una gran profundidad de polimerización. La profundidad de polimerización se puede medir exponiendo a la luz por 40 s una muestra de 6 mm de grosor. Luego del proceso de fotopolimerización se retira la porción de muestra blanda que no se fotopolimeriza y finalmente la parte remanente se mide con ayuda de un calibrador.

En el proceso de polimerización las lámparas ledes presentan las siguientes ventajas: generan bajas cantidades de calor, presentan elevada estabilidad mecánica, una vida útil de alrededor de 10 000 h, tiene una potencia de luz a temperatura ambiente alcanzando intensidades de luz de hasta 1 000 mW/cm², el rango de longitud de onda es entre 380 – 515 nm y tienen una señal importante cercana a 470 nm muy próximos a la canforquinona. Las lámparas ledes polimerizan *composite* de 2 mm de profundidad en 10 segundos (Jorquera, 2003).

3.9.3. Efectos del método de polimerización sobre la contracción de polimerización

Cuando polimeriza la matriz de resina, los monómeros (metacrilatos) se ordenan por lo que necesitan menor espacio. Por tal motivo el *composite* se contrae en volumen, debido a las tensiones por las fuerzas de contracción observándose fisuras dentro del *composite* o separación y desprendimiento en las zonas de contacto *composite*-superficie (Invoclar-Vivadent, 2009).

Para solucionar el problema de la contracción se debe crear nuevos *composites* que reduzcan el efecto de la contracción, ampliar el punto de gelificación retardando así la iniciación de la polimerización y aplicar la técnica de estratificación por incrementos, polimerizando capa por capa para disminuir la tensión de contracción e incrementar el volumen.

3.9.4. Relación de la distancia y la intensidad lumínica

En la Figura 20 se aprecia la disminución de la intensidad lumínica en porcentaje con una distancia creciente al material que se va a polimerizar. Se utilizan diferentes conductos de luz.



Figura 20. Modos de dispersión de la luz al polimerizar (Invoclar-Vivadent)

4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

4.1. HIPÓTESIS

El uso de la celulosa modificada como reforzante polimérico en el material compuesto (microcelulosa y mezcla fotopolimerizable) responde favorablemente a la fotopolimerización para aplicarse en microestereolitografía de impresión 3D.

4.2. OBJETIVOS

4.2.1. OBJETIVO GENERAL

- Obtener un material compuesto constituido por una mezcla fotopolimerizable con microcelulosa que se pueda aplicar en microestereolitografía de impresión 3D.

4.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el tipo de celulosa obtenida por hidrólisis ácida que presente mejores condiciones para ser usada en el material compuesto fotopolimerizable.
- Caracterizar la celulosa obtenida por hidrólisis ácida mediante FTIR, espectroscopía Raman y microscopía óptica de luz polarizada.
- Determinar la modificación superficial de la celulosa para que sea compatible con la mezcla fotopolimerizable.
- Evaluar la influencia del tipo de fotoiniciador en la fotopolimerización del material compuesto para aplicarse por microestereolitografía en la impresión 3D.
- Evaluar la influencia de la concentración y el tiempo del material compuesto durante la fotopolimerización.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1. MATERIALES Y REACTIVOS

5.1.1. MATERIALES

Se utilizaron los siguientes materiales de vidrio:

- Fiola de 250 mL
- Matraz Erlenmeyer de 250 mL
- Baguetas
- Embudo
- Pipeta volumétrica de 50, 20 y 5 mL
- Luna de reloj
- Placa Petri
- Vasos de precipitados (500, 250, 150 y 50 mL)
- Tubos de ensayo con tapa
- Tubos de ensayo para centrifuga

5.1.2. REACTIVOS

Para el desarrollo experimental se necesitó los siguientes reactivos:

- Celulosa, α -Cellulose power, Sigma Aldrich
- Solventes:
 - 1-Propanol, p.a. Merck Millipore
 - Metanol, p.a. Merck Millipore
 - Etanol absoluto, p.a. Merck Millipore

Amoniaco, p.a. Merck Millipore

- Ácido Sulfúrico, H_2SO_4 , 98%, p.a., Merck Millipore
- Ácido Acético glacial, CH_3COOH , 100%. Anhidro p.a. Merck Millipore
- VeroBlue™ RGD840, (Patrón), Stratasys Direct Manufacturing
- Agua desionizada

5.1.3. FOTOINCIADORES Y MONÓMEROS:

FOTOINCIADORES

- Óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbencil)fosfina 97 %, Sigma Aldrich
- 1- Fenil-1,2-propanodiona 99 %, Sigma Aldrich
- Etil-4-dimetilaminobenzoato ≥ 99 %, Sigma Aldrich
- Canforquinona 97 %, Sigma Aldrich
- 1-Hidroxiciclohexilfenilcetona > 98 %, TCI
- 2-Hidroxi-2-metilpropiofenona > 96 %, TCI

MONÓMEROS

- 1,4- Butanodioldimetacrilato 95%, Sigma Aldrich
- Gliceroldimetacrilato (mixtura 1,2 y 1,3 de) (estabilizado con MEHQ), TCI
- Polietilenglicoldimetacrilato 75 %, Sigma Aldrich

5.1.4. EQUIPOS:

- Equipo de filtración por gravedad
- Simulador de impresora 3D
- Fotocurador, LED CURING LIGHT, CICADA, DB 689
- Balanza Analítica, JT2003D, Máx: 200 g, Min: 20 mg
- Heating Magnetic Stirrer –VELP SCIENTIFICA ®
- Centrifuga, Greetmed centrifuge, GT119-400, máx revolución= 4000 r/min, capacidad = 15 mL x 8)
- Espectrómetro UV-0Vis Shimadzu modelo 2600, con celdas de cuarzo. Los barridos fueron entre 900 a 200 nm, con un paso de 1 nm y ancho de rendija de 2 nm
- Microscopio óptico de luz polarizada Olympus BX 40
- Analizador RamanRxn1 TM
- Espectrofotómetro FTIR con aditamento ATR (reflexión total atenuada) de la firma Shimadzu modelo IRTracer-100, cuya resolución fue de 0,5 cm⁻¹

5.2. DETALLES EXPERIMENTALES

En el desarrollo de este trabajo se utilizó como reactivo de partida celulosa Sigma Aldrich para obtener la microcelulosa mediante una hidrólisis ácida que se caracterizó mediante espectroscopía FTIR y Raman. Luego se realizó la modificación de la microcelulosa obtenida mediante acetilación tratándola con ácido acético glacial, tras lo cual se obtuvo hidrogel de microcelulosa. Finalmente, se preparó el material compuesto al mezclar hidrogel de microcelulosa, canforquinona y polietilenglicoldimetacrilato la cual fue sometida a fotopolimerización.

Durante la fotopolimerización a escala de laboratorio se utilizó un simulador de impresora 3D. El esquema general del proceso se muestra a continuación Figura 21.

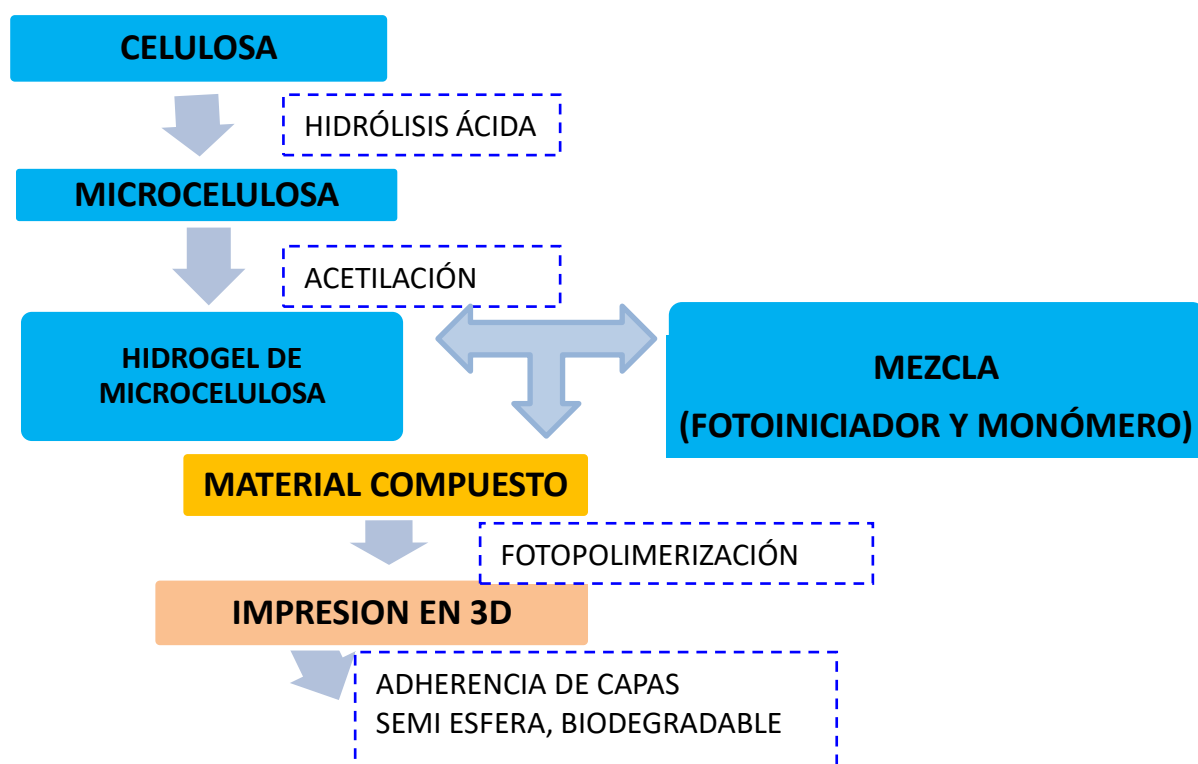


Figura 21. Esquema general de la fase experimental

5.2.1. OBTENCIÓN DE LA MICROCELULOSA

La preparación de microcelulosa a partir de celulosa se realizó mediante hidrólisis ácida (H_2SO_4 al 64 % V/V) con agitación y de acuerdo a las condiciones especificadas en la Tabla 2.

Posteriormente se realizó los análisis de FTIR y microscopía.

Tabla 2: Condiciones aplicadas en la preparación de microcelulosa

Peso de muestra (g)	H_2SO_4 (mL)	T (°C)	RPM	t (minutos)	H_2O destilada (mL)
9,938	100	50	Incrementos sucesivos	48	250

El procedimiento llevado a cabo se describe a continuación:

Se pesó 9,938 g (0,061 mol) de celulosa y se agregó H_2SO_4 al 64 % V/V en porciones de 10 mL, hasta alcanzar un volumen total de 100 mL de ácido (2,87 mol). Luego se procedió con agitación continua de 300 rpm incrementando 900, 1100, 1300 rpm, respectivamente. Para detener la reacción se filtró y lavó con agua destilada (5 x 5 ml). El residuo obtenido se guardó sin secar en una placa Petri y se caracterizó por espectroscopía FTIR, Raman y microscopia óptica de luz polarizada.

En la Figura 50 del anexo se muestra el esquema del proceso de extracción de la celulosa tratada.

5.2.2. PREPARACIÓN DEL HIDROGEL DE MICROCELULOSA

Se preparó 100 mL de ácido sulfúrico al 64 % y se pesó 9,938 g de celulosa. Se agregó el ácido sulfúrico a intervalos de 5 ml agitándose a 300 rpm a una temperatura constante de 50°C, con incrementos de 900 y 1300 rpm por 30 minutos. Luego se detuvo la reacción incorporando 200 mL agua destilada, observándose un cambio de coloración de marrón a blanquesino. Finalmente, se procedió a filtrar y se continuó con el lavado con agua destilada (5 x 5 mL). Se pesó 14,804 g del residuo húmedo de la suspensión coloidal lechosa obtenida, al cual se adicionó 5 mL de ácido acético glacial sumergiendo la celulosa para activarla químicamente y favorecer el hinchado, tras agitar por 48 min se observa que se mantiene el color blanquesino, se almacenó fuera del alcance de la luz solar a temperatura ambiente.

5.2.3. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS A CONSIDERAR PARA REALIZAR LAS PRUEBAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN

Se realizaron diversas pruebas para determinar los parámetros a considerar durante el proceso de fotopolimerización, los cuales se detallan a continuación:

5.2.3.1. PRUEBAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN CON VEROBLUE™

Con el fin de establecer los parámetros (ángulo de incidencia, tiempo y distancia del fotocurador a la muestra) se trabajó con el simulador de impresora 3D que se muestra en la Figura 22 el cual presenta las siguientes partes:

Brazo móvil: Facilita movilizar el soporte de la muestra fotopolimerizada y realizar el bañado sucesivo de la muestra con la resina depositada.

Soporte de muestra: Permite depositar la muestra que ha sido fotopolimerizada.

Llave de control: Permite controlar la distancia del fotocurador, controlando el brazo móvil y el soporte de la muestra fotopolimerizada.

Adaptador del fotocurador: Permite adaptar el fotocurador con la plantilla de impresión.

Plantilla de impresión: Determina la imagen que se desea proyectar.

Soporte del fotocurador: Mantiene la distancia, el ángulo de incidencia del focurador.

Base rígida de soporte: Permite desarrollar todas las funciones sin movimientos bruscos que alteren o influyan durante la fotopolimerización.

Contenedor de la resina: Depósito que conserva la resina.

Aislante de luz visible: Evita la interferencia de la luz externa que pueda influir durante el proceso de fotopolimerización.

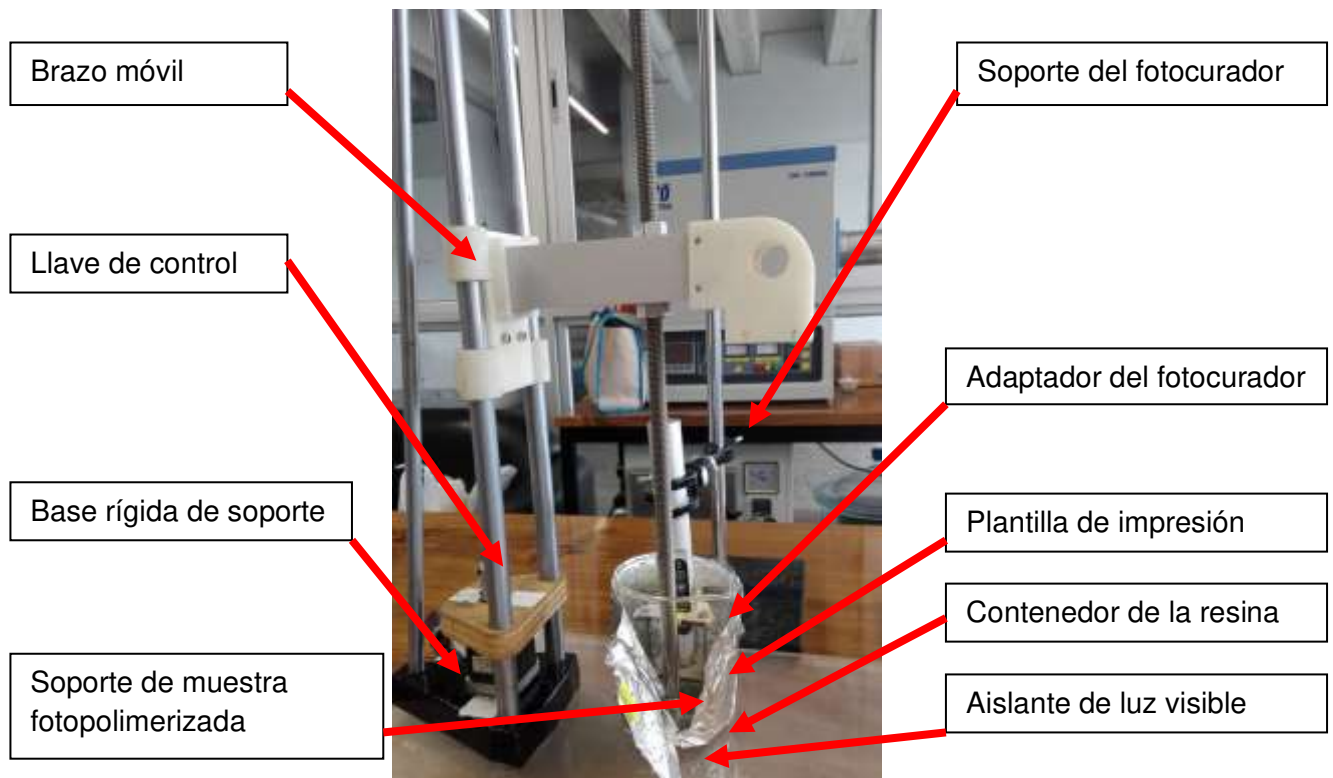


Figura 22: Simulador de impresora 3D

Las etapas del procedimiento son:

- Evaluar del tiempo de curado para la primera capa a fotopolimerizar.
- Evaluar de la distancia de separación máxima entre capa y capa fotopolimerizada.
- Evaluar los modos 1, 2, 3 del fotocurador bajo las mismas condiciones de fotopolimerización.
- Determinar la influencia de la distancia en la fotopolimerización aplicando los 3 modos que presenta el fotocurador.
- Modo de bañado de la muestra en brazo mecánico y profundidad de sumergimiento del mismo.

Se realizó el procedimiento tanto con el patrón la resina (VeroBlue™) como con el material compuesto (hidrogel de microcelulosa con VeroBlue™).

5.2.3.2. PRUEBAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN DE LA MICROCELULOSA MODIFICADA MEZCLADA CON VEROBLUE™

Para establecer la compatibilidad de la microcelulosa modificada con la mezcla de fotoiniciador y monómero e identificar cuál de ellas presenta características compatibles, se realizaron pruebas con la resina patrón VeroBlue™.

Durante los ensayos experimentales de la fotopolimerización para determinar el efecto del hidrogel de microcelulosa en relación con el patrón VeroBlue™, se trabajó con el fotocurador usando el modo 01 modo por el lapso de 40 segundos.

5.2.4. IDENTIFICACIÓN DE LA MEZCLA (FOTOINICIADOR Y MONÓMERO) PARA APLICARSE POR MICROESTEREOLITOGRAFÍA EN IMPRESIÓN 3D

Se prepararon mezclas con diferentes concentraciones en función al porcentaje de fotoiniciador (% fi) respecto a la masa total (Mt), donde la Mt es la suma de masas del fotoiniciador y monómero metacrilato.

Posteriormente, se realizaron pruebas de fotopolimerización con el fotocurador. Las mezclas que mostraron mayor posibilidad de secado fueron probados también en la impresora 3D. De esta manera se logró encontrar la mezcla de fotoiniciador y monómero ideal para la elaboración del material compuesto. Las Tablas 3 al 6 y anexo 21 al 34 muestran las características de las mezclas de varios fotoiniciadores y monómeros a diferentes composiciones en peso.

Tabla 3: Mezcla formada por 1-Hidroxiciclohexilfenilcetona y Polietilenglicoldimetacrilato

Masa (g) fi	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,766	0,762	0,816	0,715	0,954	0,613
0,007	0,833	0,817	0,952	0,715	1,113	0,613
0,008	0,952	0,817	1,088	0,715	1,272	0,613
0,009	1,071	0,817	1,224	0,715	1,431	0,613

Tabla 4: Mezcla formada por 1-Fenil-1,2-propanodiona y Polietilenglicoldimetacrilato

Masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,714	0,825	0,816	0,723	0,954	0,619
0,007	0,833	0,825	0,952	0,723	1,113	0,619
0,008	0,952	0,825	1,088	0,723	1,272	0,619
0,009	1,071	0,825	1,224	0,723	1,431	0,619

Tabla 5: Mezcla formada por Óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbencil)fosfina y Polietilenglicoldimetacrilato

Masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,003	0,354	0,815	0,408	0,708	0,477	0,606
0,004	0,476	0,809	0,544	0,708	0,636	0,606
0,005	0,595	0,809	0,680	0,708	0,795	0,606
0,006	0,714	0,809	0,816	0,708	0,636	0,606

Tabla 6: Mezcla formada por Canforquinona y Polietilenglicoldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,005	0,608	0,791	0,680	0,708	0,795	0,606
0,006	0,714	0,809	0,816	0,708	0,954	0,606
0,007	0,833	0,809	0,952	0,708	1,113	0,606
0,008	0,952	0,809	1,088	0,708	1,272	0,606

Ejemplo de cálculos:

Hallando masa del fotoiniciador (**fi**) considerando que está al 97%

Se pesó del fotoiniciador : 0, 005 g

$$\text{La masa del fi} = \frac{0,005 \cdot 97}{100} = 0,004850 \text{ g}$$

Si la masa del monómero es 0,608 g

La masa total **Mt** = 0,608+0,004850=0,612850 g

$$\frac{\% \text{ fi}}{\text{Mt}} = \frac{0,004850 \cdot 100}{0,612850} = 0,791385 = 0,791\%$$

En las pruebas preliminares de la fotopolimerización, se aplicó la muestra de tres formas distintas:

- 1) Usando la técnica Dr Blade (desplazamiento de muestra formando una capa uniforme)
- 2) Aplicando la muestra en pinceladas
- 3) Aplicando la muestra en gotas

La impresión se realizó sin interferencia de la luz, manteniendo la limpieza antes de cada aplicación y registrando el tiempo de fotopolimerización.

5.2.5. PRODUCCIÓN DE LA MEZCLA DE FOTOINICIADOR Y MONÓMERO AL 0,80 %

Para preparar la mezcla de fotoionizador con el monómero se pesó 0,176 g de canforquinona y 21,176 g de polietilenglicoldimetacrilato, luego se agitó continuamente hasta formar una solución homogénea. Finalmente, se conservó la mezcla cubriendo el tubo con papel aluminio.

5.2.6. OBTENCIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO BASADO EN LA MEZCLA (FOTOINICIADOR Y MONÓMERO) AL 0,80 % Y EL HIDROGEL DE MICROCELULOSA (AC)

Las pruebas se realizaron a partir de la mezcla (fotoiniciador y monómero) 0,80 % y el hidrogel de microcelulosa, para lo cual se pesaron las cantidades mostradas en la Tabla 15. Se calcularon los porcentajes en peso y se hicieron pruebas de fotopolimerización las cuales se realizaron en tres modos diferentes y manteniendo la distancia de 1 cm con respecto a la muestra (1 gota del material compuesto).

5.2.7. DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE PORCENTAJE EN PESO DEL HIDROGEL DE MICROCELULOSA EN EL MATERIAL COMPUESTO Y EL TIEMPO DE FOTOPOLIMERIZACIÓN

Para determinar la relación del porcentaje del hidrogel de microcelulosa en el material compuesto y el tiempo de fotopolimerización, se establecieron las siguientes condiciones detalladas a continuación:

Se preparó distintos pesos de la mezcla de fotoiniciador y monómero al 0,80 % con diferentes porcentajes de hidrogel de microcelulosa (AC) que se detalla en la Tabla 7. La fotopolimerización se realizó en modos 1, 2 y 3 del fotocurador a una distancia de 1 cm y se determinó el tiempo de formación entre capa y capa.

Tabla 7: Concentraciones de %AC en material compuesto

Masa de mezcla 0.80% (g)	Masa de AC(g)	Masa total material compuesto (g)	Contenido de AC (%)
0,124	0,563	0,687	82,0
0,259	0,999	1,258	79,4
0,254	0,863	1,117	77,3
0,265	0,794	1,059	75,0
0,261	0,726	0,987	73,6
0,269	0,727	0,996	73,0
0,251	0,596	0,847	70,4
0,587	1,221	1,808	67,5
0,308	0,602	0,920	65,4
0,322	0,526	0,848	62,0
0,255	0,393	0,648	60,7

5.2.8. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD QUÍMICA, CONTRACCIÓN, Y EFICACIA DEL MATERIAL COMPUESTO DESPUÉS DE LA FOTOPOLIMERIZACIÓN

Para evaluar la estabilidad química del material compuesto fotopolimerizado se sumerge la muestra en diferentes solventes (ácidos, bases, alcoholes). Se observa la presencia de hendiduras en la superficie producto de la contracción y por diferencia de masas, se establece la eficacia de la polimerización.

Para evaluar la eficiencia y contracción del material compuesto se prepara una mezcla conteniendo un 54,05 % de hidrogel de microcelulosa, la cual se fotopolimeriza cada capa durante 40 segundos, se pesa la muestra antes y después de la fotopolimerización.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección serán explicados los resultados obtenidos, así como las técnicas utilizadas para la caracterización.

6.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CELULOSA

Para efectos comparativos fue registrado el espectro IR del reactivo de partida, la celulosa, mostrado en la Figura 23. Las señales de las correspondientes vibraciones se muestran en la Tabla 8.

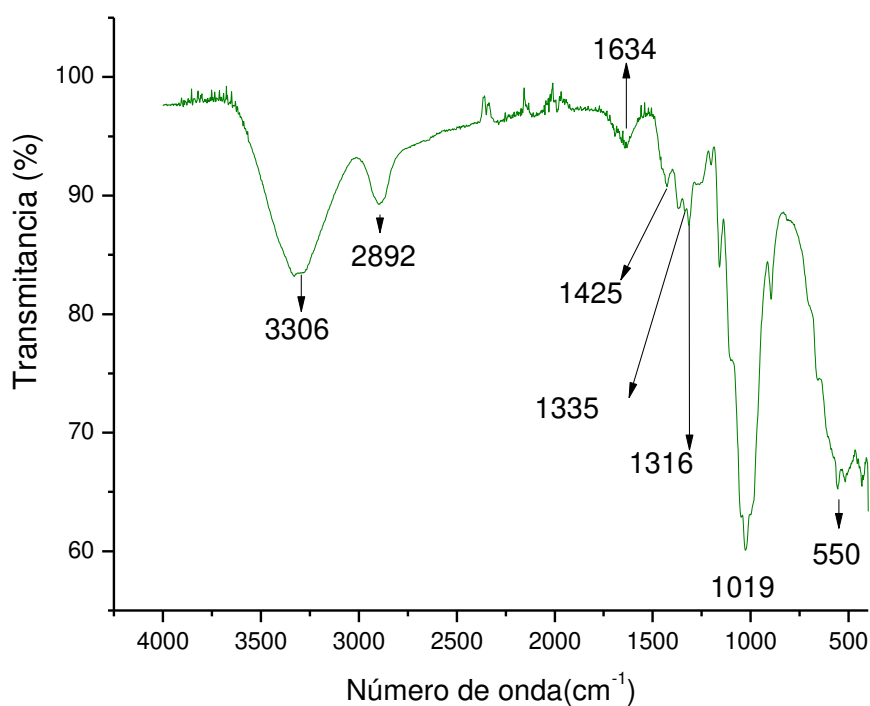


Figura 23. FTIR de celulosa

Tabla 8: Análisis FTIR de celulosa

Número de onda (cm⁻¹)	Asignación vibratoria
3306	Estiramiento O-H
2892	Torcimiento C-H
1634	OH del agua absorbida
1425	Flexión simétrica de CH ₂
1335	Flexión en el plano por O-H
1316	Ondeo de CH ₂
1019	C-O-C
550	Plegado C-OH (fuera del plano)

Como puede apreciarse, las señales características de los grupos OH, COC, CH₂ y CH alifático presentes en la celulosa aparecen en el espectro, lo cual es concordante con la lo reportado en la literatura (Carrillo et al. 2004).

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MICROCELULOSA

La microcelulosa obtenida fue caracterizada por espectroscopía infrarroja, microscopía óptica de luz polarizada y espectroscopía Raman que a continuación se describen.

6.2.1. ANÁLISIS FTIR

El análisis FTIR de la microcelulosa mostrada en la Figura 24 y Tabla 9 revela que desaparecieron las señales características de hemicelulosa y lignina presentes en la celulosa las cuales presentan señales características de los grupos C=O en el rango de 1600 cm^{-1} y 1760 cm^{-1} y picos de absorción entre 1500 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} correspondiente a la vibración aromática esquelética (Apaydin y Pütün, 2012; Marfisi y Rojas, 2014; Moran et al. 2008), es así que en la Figura 25 se observa una disminución de intensidad a 1730 cm^{-1} (C=O) que está presente en las regiones aromáticas de la hemicelulosa y lignina (Kavler y Demsar, 2012), por lo que confirma la extracción efectiva de las mismas. Así mismo se puede observar a 3632 cm^{-1} la tensión de estiramiento O-H así como a 2360 cm^{-1} (H-CH) los alquil alifáticos. Se observa a 1422 cm^{-1} la asignación vibratoria de CH_2 , HCH doblamiento de hidrogeno intramolecular en el plano, a 1361 cm^{-1} se aprecia la asignación vibratoria característica de COH y vibraciones HCC de la celulosa, se observa a 1267 cm^{-1} la flexión CH y vibraciones OH, además de vibraciones asimétricas del anillo a 1120 cm^{-1} . A 939 cm^{-1} se observa la vibración del enlace glucosídicos COC y a 898 cm^{-1} la vibración de estiramiento de C-H (Blackwell, 1977).

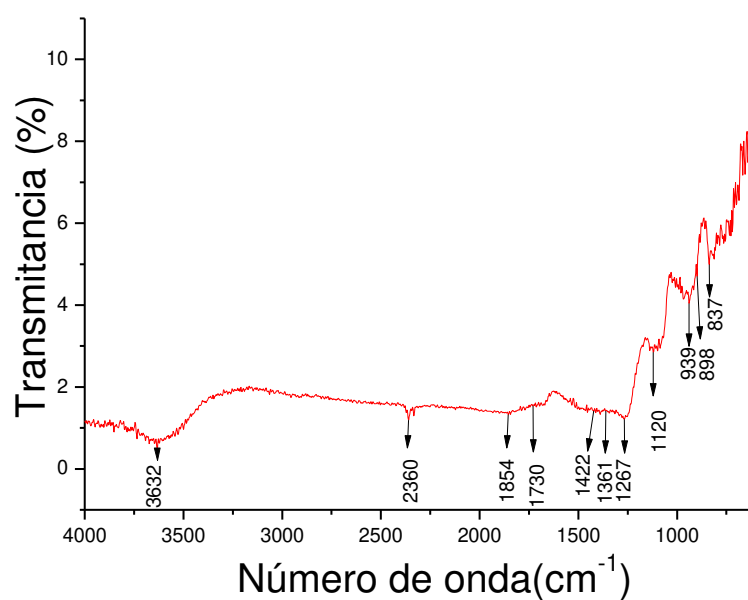


Figura 24. FTIR de la microcelulosa obtenida

Tabla 9: Análisis FTIR de la microcelulosa obtenida

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación vibratoria
3632	Estiramiento O-H
2360	H-CH alquil alifático
1422	VibracionesCH ₂ , HCH doblamiento de hidrogeno intramolecular en el plano
1361	COH y vibraciones HCC de celulosa
1267	CH y vibraciones OH
1120	Vibraciones asimétricas del anillo de glucosa
939	Vibraciones de enlace glicosídico COC
898	Movimientos de los átomos C5 y C6

6.2.2. ANÁLISIS MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

La Figura 25 y Tabla 10 muestra la imagen obtenida por microscopía óptica de luz polarizada de la microcelulosa obtenida, donde se puede evidenciar la morfología de las fibras, así mismo el tamaño que estas presentan.

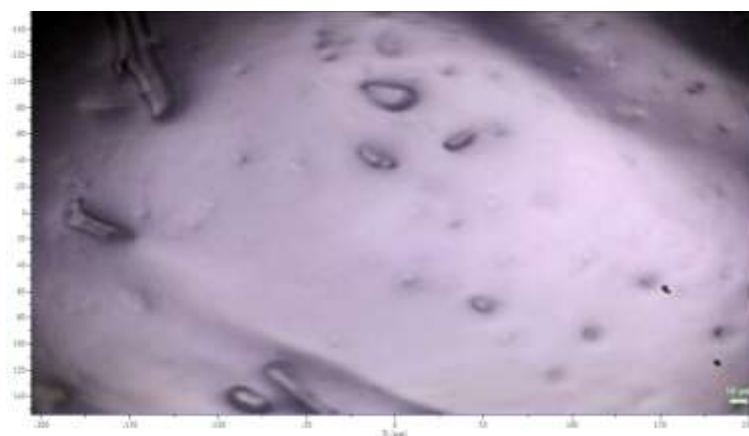


Figura 25. Microscopia óptica de luz polarizada de la microcelulosa obtenida

Se elaboró el histograma de diámetro y polígono de frecuencia de la microcelulosa obtenida, teniendo un valor promedio para la longitud de la fibra igual a 11,9437 μm . Asimismo, se encuentran fibras con un diámetro promedio de 6,80282 μm . y una relación promedio de (l/d) igual a 1,82254 (ver Tabla 11 y 12). En las muestras analizadas se destaca la presencia de micro-fibriles con diámetros claramente inferiores a 10 μm .

Tabla 10: Relación de l/d en la muestra microcelulosa obtenida

Número de fibras	Longitud de fibra, l (μm)	Diámetro de la fibra (μm)	Relación(l/d)	Número de fibras	Longitud de fibra, l (μm)	Diámetro de la fibra (μm)	Relación(l/d)
1	27,0	7	3,9	37	7,0	7	1,0
2	67,0	14	4,8	38	13,0	4	3,3
3	13,0	4	3,3	39	8,0	7	1,1
4	12,0	2	6,0	40	3,0	7	0,4
5	6,0	6	1,0	41	7,0	4	1,8
6	13,0	7	1,9	42	31,0	8	3,9
7	31,0	18	1,7	43	47,0	10	4,7
8	15,0	8	1,9	44	6,0	7	0,9
9	11,0	16	0,7	45	13,0	7	1,9
10	11,0	5	2,2	46	7,0	7	1,0
11	9,0	5	1,8	47	7,0	5	1,4
12	5,0	3	1,7	48	14,0	7	2,0
13	11,0	6	1,8	49	6,0	4	1,5
14	7,0	7	1,0	50	11,0	7	1,6
15	11,0	7	1,6	51	8,0	9	0,9
16	4,0	5	0,8	52	10,0	7	1,4
17	12,0	8	1,5	53	12,0	6	2,0
18	14,0	4	3,5	54	5,0	6	0,8
19	9,0	9	1,0	55	5,0	8	0,6
20	7,0	4	1,8	56	5,0	3	1,7
21	25,0	7	3,6	57	3,0	7	0,4
22	10,0	7	1,4	58	6,0	5	1,2
23	21,0	9	2,3	59	7,0	7	1,0
24	9,0	7	1,3	60	14,0	8	1,8
25	4,0	5	0,8	61	6,0	3	2,0
26	8,0	4	2,0	62	4,0	3	1,3
27	7,0	9	0,8	63	5,0	5	1,0
28	9,0	3	3,0	64	6,0	11	0,5
29	6,0	5	1,2	65	6,0	4	1,5
30	3,0	10	0,3	66	11,0	7	1,6
31	9,0	6	1,5	67	10,0	6	1,7
32	38,0	9	4,2	68	11,0	3	3,7
33	18,0	15	1,2	69	7,0	8	0,9
34	7,0	3	2,3	70	7,0	7	1,0
35	15,0	8	1,9	71	26,0	9	2,9
36	10,0	8	1,3				

Tabla 11: Resumen estadístico de microscopia óptica de luz polarizada

	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación
Longitud de la fibra(μm)	71	11.9437	10.5206	88.085%
Diámetro de la fibra(μm)	71	6.80282	2.98864	43.9324%
Relación(l/d)	71	1.82254	1.15092	63.1497%

Tabla 12: Resumen estadístico de microscopia óptica de luz polarizada (continuación)

	Mínimo	Máximo	Rango
Longitud de la fibra(μm)	3.0	67.0	64.0
Diámetro de la fibra(μm)	2.0	18.0	16.0
Relación(l/d)	0.3	6.0	5.7

De acuerdo con Dong et al. (1998) quienes fueron los primeros investigadores en estudiar el efecto de las condiciones de la hidrólisis en las propiedades de las nanopartículas señalaron que con tiempos muy grandes se obtienen monocristales pequeños y se incrementa la superficie de carga. Esto se corrobora en los datos de la microcelulosa obtenida Figura 26 donde se observa la presencia de fibras con un diámetro inferior a 10,1 μm .

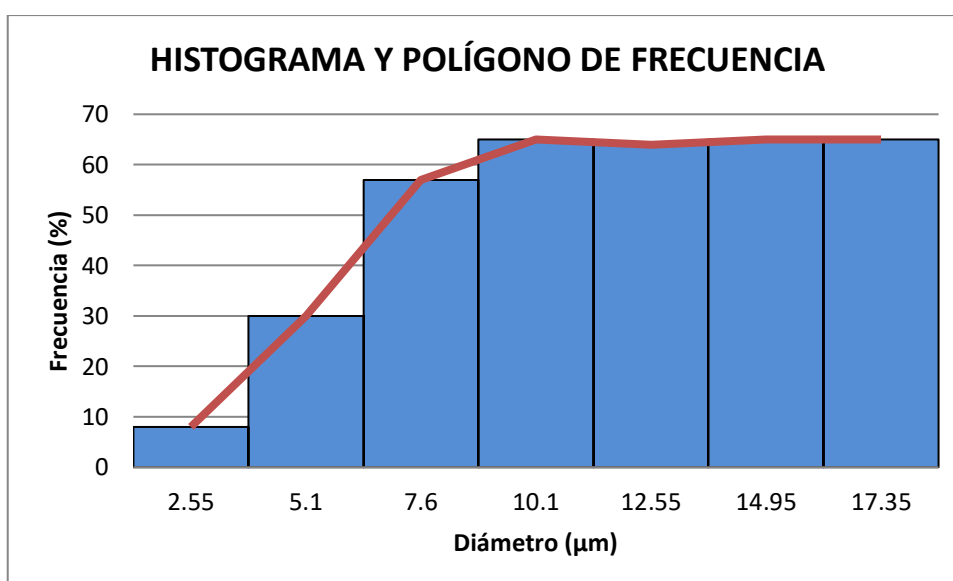


Figura 26. Histograma de diámetro para la microcelulosa obtenida

De la misma manera indica Beck et al. (2005) que el tiempo de reacción es el parámetro más importante a considerar en la hidrólisis ácida Figura 27. Además, señalan que los tiempos de reacción demasiado largos pueden digerir completamente la celulosa produciendo moléculas de azúcar, por el contrario, tiempos de reacción cortos, producen grandes fibras no dispersadas y agregados. Todo esto es concordante con los datos obtenidos con la microcelulosa.

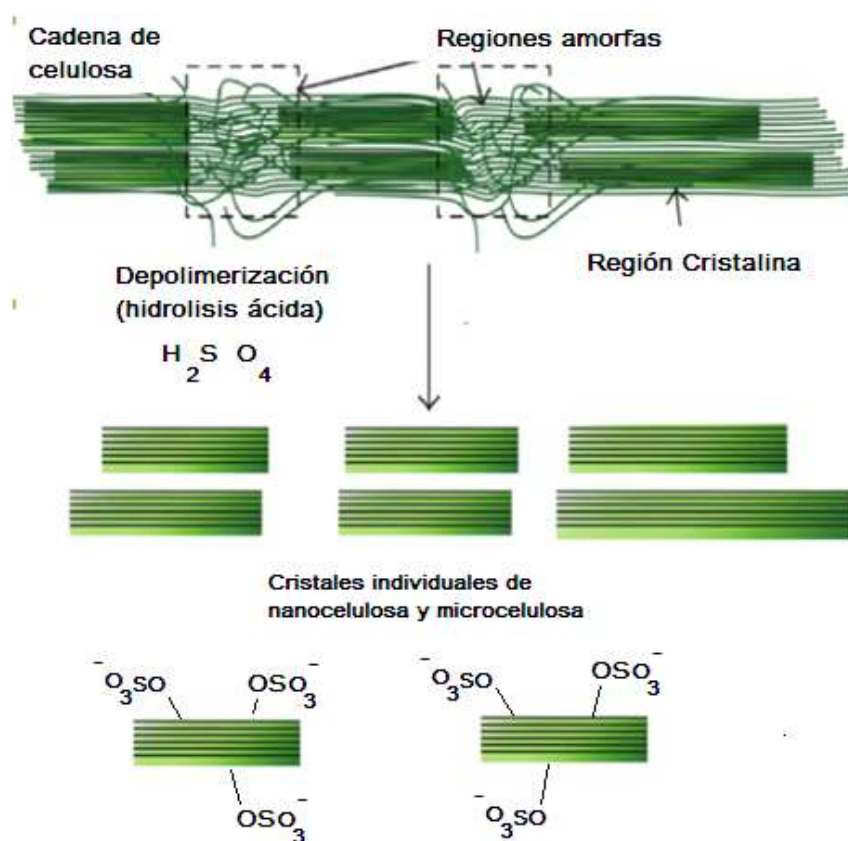


Figura 27. Reacción de depolimerización con ácido sulfúrico adaptado de (Chistoph y Muñoz, 2015)

La Figura 28 muestra el mecanismo que se sugiere para la depolimerización de la celulosa con el ácido sulfúrico, y en la Figura 29 se presenta el mecanismo de incorporación de los grupos éster sulfato en la superficie de la microcelulosa (Tajul et al. 2013; Kargarzadeh et al. 2017).

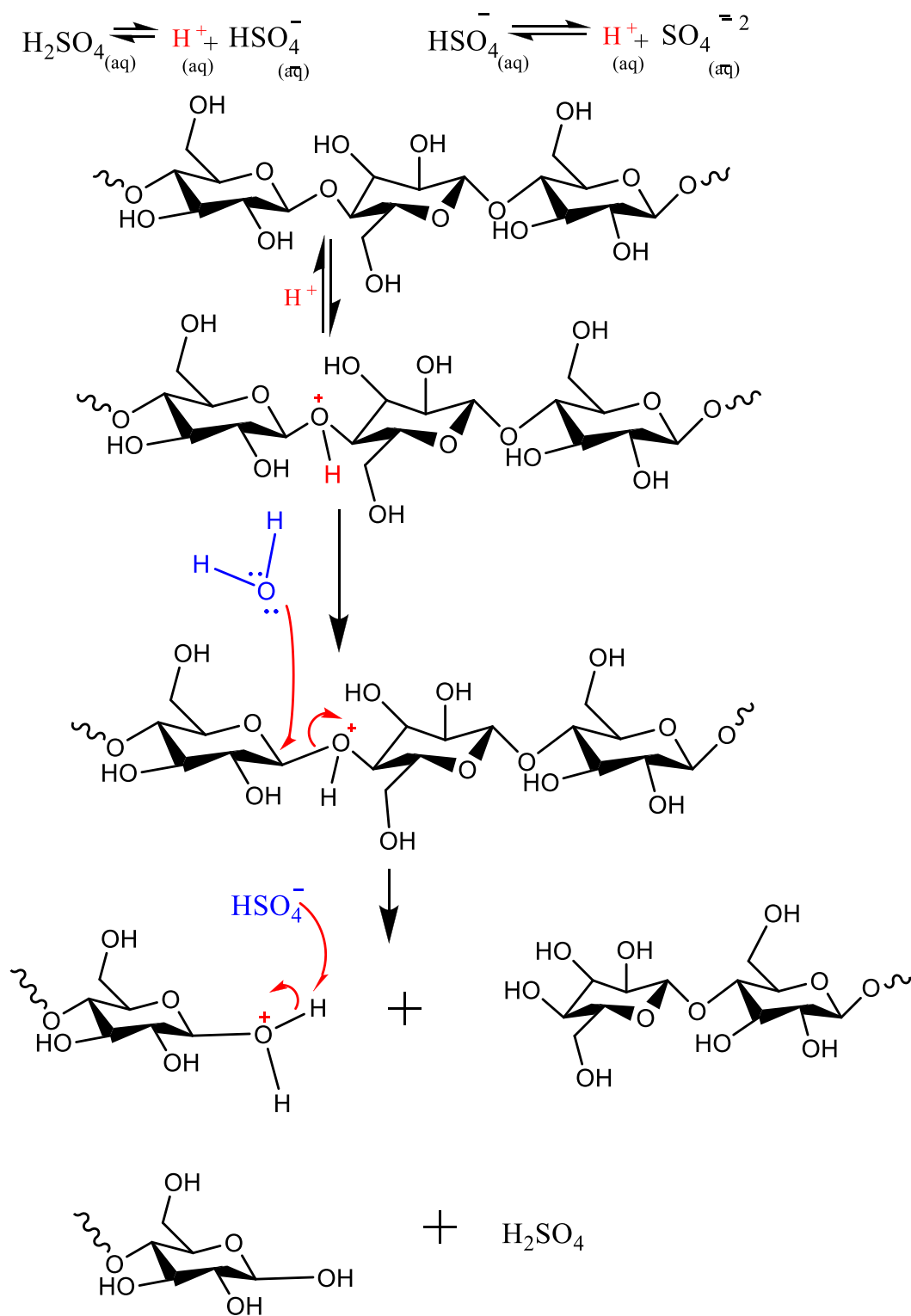


Figura 28. Mecanismo de hidrólisis ácida de la celulosa con ácido sulfúrico adaptado de (Tajul et al. 2013; Kargarzadeh et al. 2017)

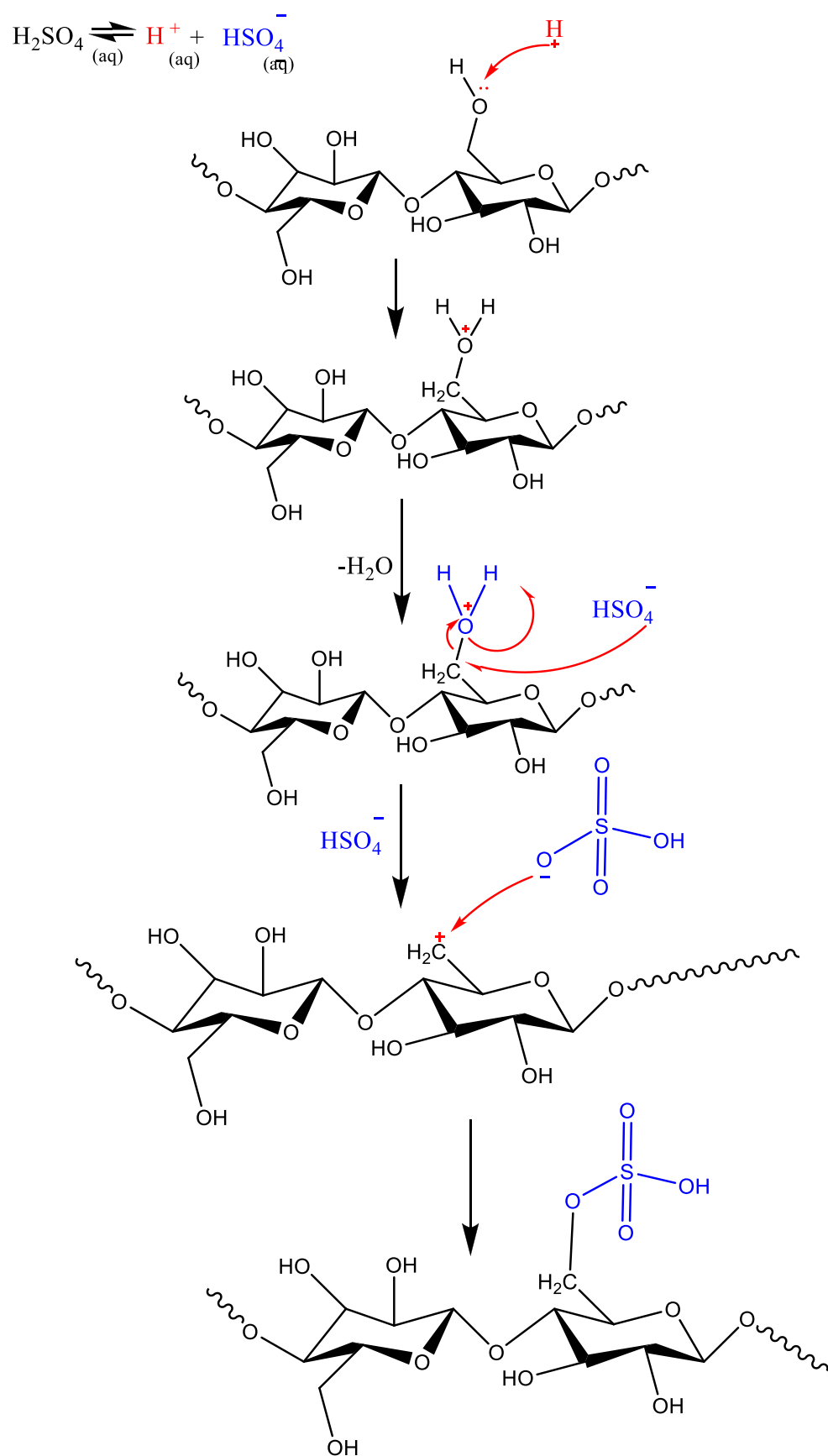


Figura 29. Mecanismo de incorporación de los grupos ester sulfato en la superficie de la microcelulosa adaptado de (Tajul et al. 2013; Kargarzadeh et al. 2017)

Pudo observarse luego de la filtración de la microcelulosa que las partículas más pesadas sedimentan y existe dispersión de las mismas en el líquido, pareciendo coloides. Esto fue señalado por Chan (2005) demostrando que dichos coloides están formados por partículas de tamaño nanométrico y micrométrico. Esto se debe a la formación de superficies cargadas negativamente, como consecuencia de los grupos hidroxilos por iones sulfato, formando un sistema coloidal estable de microcelulosa, por lo que existe una alta probabilidad que el proceso descrito para la obtención de microcelulosa permita a su vez la obtención de nanocelulosa.

6.2.3. ANÁLISIS RAMAN

La microcelulosa obtenida a partir de la hidrólisis de acuerdo a las condiciones especificadas produjo el siguiente espectro Raman (Figura 30).

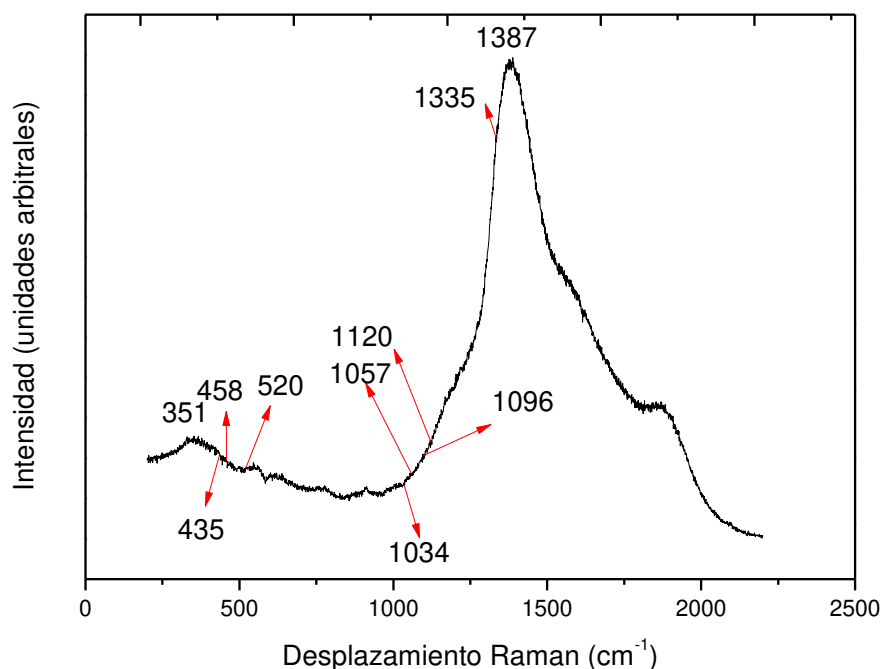


Figura 30. Espectro Raman para la microcelulosa (aumento x20, 2s, 1000 micras)

Las asignaciones de las señales del espectro Raman se muestran en la Tabla 13 que concuerdan por los reportados por (Kavler y Demsar, 2012). La señal de más interés para el presente estudio corresponde al de la vibración del CH_2 que aparece a 1387cm^{-1} , lo que es indicativo que el grupo O-H de la microcelulosa fue removido por el ácido sulfúrico induciendo la formación de grupos éster sulfato $-\text{O}-\text{SO}_3^-$, por el mecanismo mostrado en la Figura 29, en la superficie, como se muestra en la literatura (Kargarzadeh et al. 2017; Chistoph y Muñoz, 2015).

Tabla 13: Posiciones de las bandas y las asignaciones para el espectro Raman de la celulosa adaptado de (Kavler y Demsar, 2012)

(cm^{-1})	Asignación
1387	CH_2 flexión y vibraciones
1335	Vibración CH_2
1120	Vibración simétrica de enlace glucósido
1096	Vibración asimétrica de enlace glucósido
1057	Vibración CO del alcohol secundario
1034	Vibración CO del alcohol primario
520	CCC de anillo y enlace glucosídico
458	Vibración CCC y CCO de anillo de glucosa
435	Vibración CCC y CCO de anillo de glucosa
351	Vibración CCC de anillo de glucosa

De acuerdo con los trabajos de Schenzel y su grupo de trabajo quienes mencionan que los modos vibracionales CH_2 satisfacen para el análisis de cristalinidad y que estos a su vez son característicos de cada forma: cristalina y amorfa, siendo el pico de la celulosa altamente cristalina (1481 cm^{-1}) disminuye en intensidad, mientras que la de la forma amorfa (1462 cm^{-1}) aumenta debido a la transición desde la celulosa cristalina I hasta el estado totalmente amorfo Figura 31.

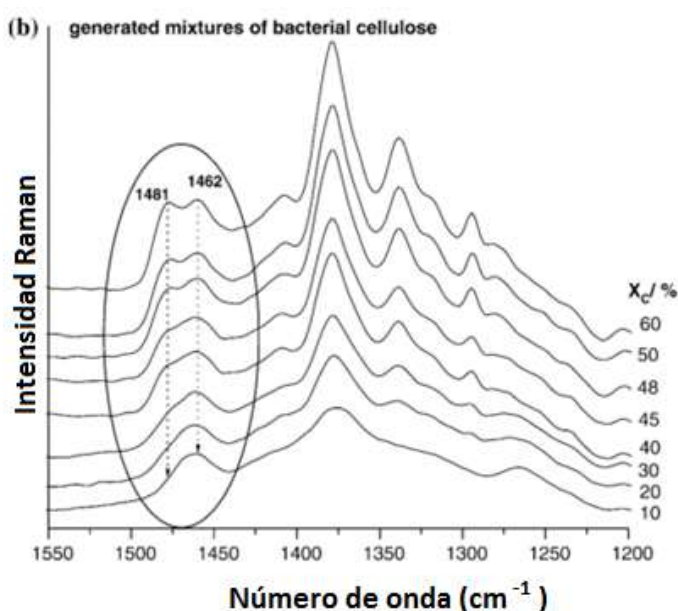


Figura 31. Espectro FT Raman de celulosa I en el rango de $1550\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ (Schenzel et al. 2005)

Comparando las señales Raman antes mencionadas se puede apreciar en la Figura 32 que dicha afirmación se evidencia y es concordante con lo reportado por (Schenzel et al. 2005).

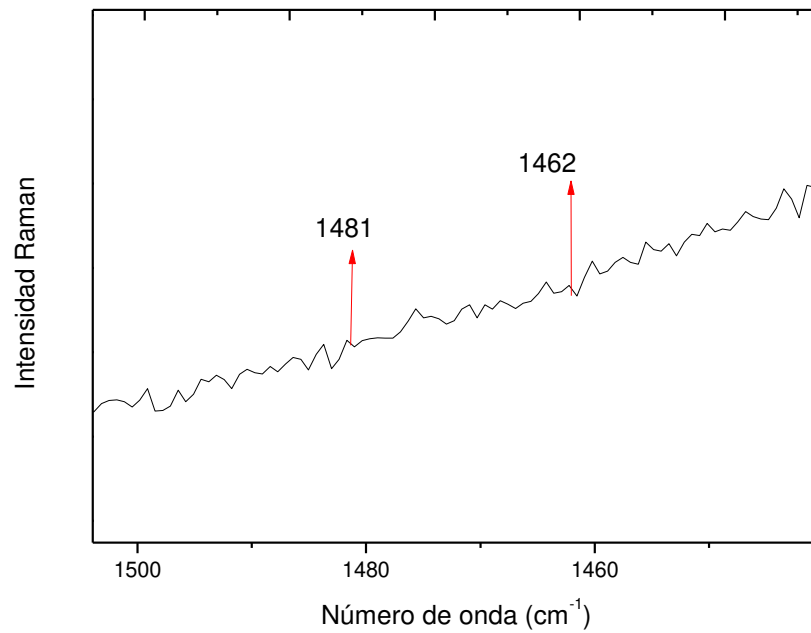


Figura 32. Espectro Raman para la microcelulosa en el rango de 1500 -1450 cm^{-1}

6.3. CARACTERIZACIÓN DEL HIDROGEL DE MICROCELULOSA

Para obtener el hidrogel de microcelulosa, la microcelulosa fue tratada con ácido sulfúrico lo cual ocasionó la hidrólisis de la microcelulosa. La posterior adición de ácido acético glacial dio lugar a la reacción de este ácido con la celulosa, provocando el hinchamiento de la celulosa e induciendo simultáneamente la hidrólisis y la modificación superficial de la misma, haciéndola más hidrofóbica. Con esto se obtiene una suspensión acuosa estable de celulosa parcialmente acetilada con potencial aplicación para ser usada en la matriz polimérica.

El comportamiento de hinchamiento y las razones subyacentes para retener la estructura tridimensional de la microcelulosa se explica debido al mecanismo de hinchamiento de los hidrogeles el cual se produce debido a la repulsión de las cargas negativas en la superficie de la celulosa producto de la sustitución del OH por los grupos éster sulfato principalmente. Esta característica permitirá el entrecruzamiento de las cadenas celulósicas con la matriz polimérica del polietilenglicoldimetacrilato. De esta manera la celulosa modificada actuaría como un reforzante, evitando la contracción durante la fotopolimerización del material compuesto, favoreciendo el incremento del volumen y una menor contracción del material polimérico resultante.

6.3.1. ANÁLISIS FTIR

Con respecto al FTIR del hidrogel de microcelulosa se puede apreciar la banda de 3577 cm^{-1} en la Figura 33 y Tabla 14, la cual se atribuye a la vibración del enlace de hidrógeno del grupo funcional O-H, la cual disminuyó en intensidad con respecto a la celulosa. Al no observar picos definidos pronunciados y de gran

tamaño que indicarían una naturaleza cristalina alrededor de 1700 y 1800 cm^{-1} podemos decir que obtuvimos una mayor cantidad de material amorfo (Baudrit et al. 2014). La banda correspondiente a la vibración de estiramiento de los grupos $\text{C}=\text{O}$ del residuo de grupos acetil no se parecía, lo cual indica que la incorporación del grupo acetil no ocurrió o solo se efectuó de la parte superficial de la microcelulosa con un pequeño rendimiento no apreciable en el espectro IR. Asimismo, a 1076 cm^{-1} se observa el estiramiento $\text{C}-\text{O}$. Con respecto a la banda 1625 cm^{-1} , la cual está relacionada con la absorción de agua y la flexión de $\text{O}-\text{H}$, se observa un claro aumento de su intensidad (Naranjo y Beltral, 2016) con relación a la microcelulosa.

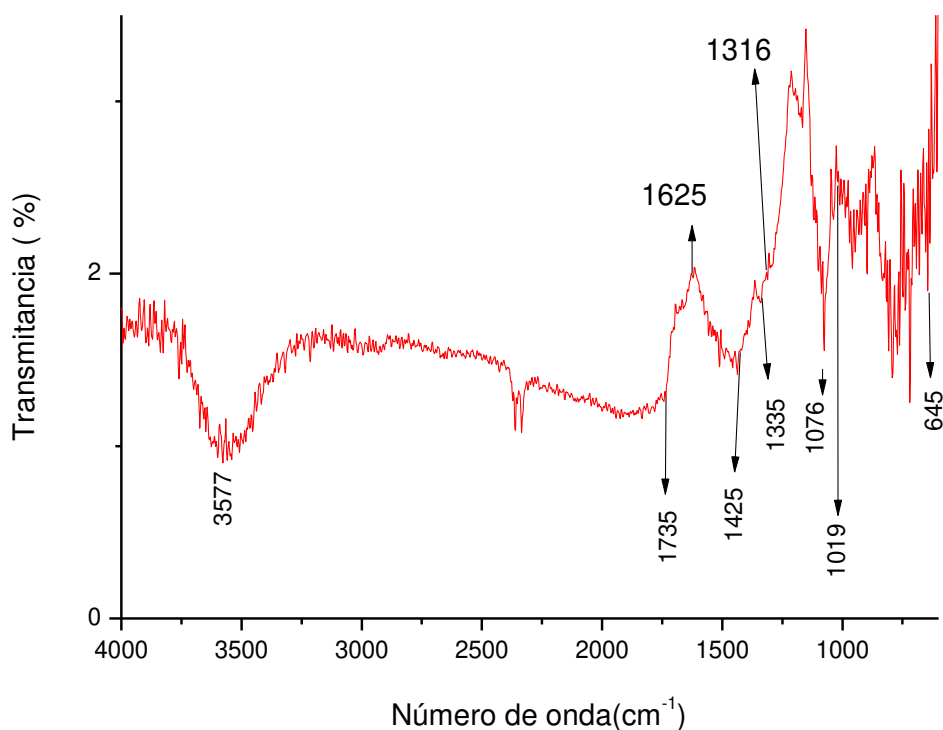


Figura 33. Espectro FTIR de hidrogel de microcelulosa

Tabla 14: Análisis de FTIR de hidrogel de microcelulosa

Número de onda (cm^{-1})	Asignación vibratoria
3577	Estiramiento O-H
1425	Flexión C-O-H y H-C-C
1166	Ion sulfato HSO_4^- , estiramiento asimétrico SO_3 , RSO_3^- H_3O^+ , RO-SO ₂ -R sulfonatos de alquilo, banda del anillo piranosa
1076	Estiramiento C-O, RSO_3^- H_3O^+ ,
896	Estiramiento C-H
808	C-O-S

Al igual que los valores reportados (Proniewicz et al., 2011) en el rango de 1300-1500 cm^{-1} se observa al comparar el hidrogel de microcelulosa (Figura 34) con la celulosa (Figura 35) cambios más pronunciados en las intensidades para dos bandas en 1425 cm^{-1} y 1316 cm^{-1} , con cambios más pequeños en las frecuencias 1335 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} . La banda 1425 cm^{-1} que se debe principalmente a las vibraciones de flexión C-O-H. Se observan cambios menores en la intensidad para las bandas 1335 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} que son similares a la banda 1316 cm^{-1} , asignadas a las vibraciones de flexión C-O-H y H-C-C. Es muy difícil en este punto interpretar claramente los datos. Sin embargo, parece más probable que la hidrólisis de los enlaces de glucósidos en este nivel de destrucción cambie la estructura de las vibraciones de flexión de CCH, COH.OCH y HCH. El reordenamiento en el enlace de hidrógeno se ve respaldado por la observación de una banda que se debe a la flexión de O-H en forma de moléculas de agua que cambian hacia una frecuencia más alta (hasta 1625 cm^{-1}) junto con el aumento de la intensidad.

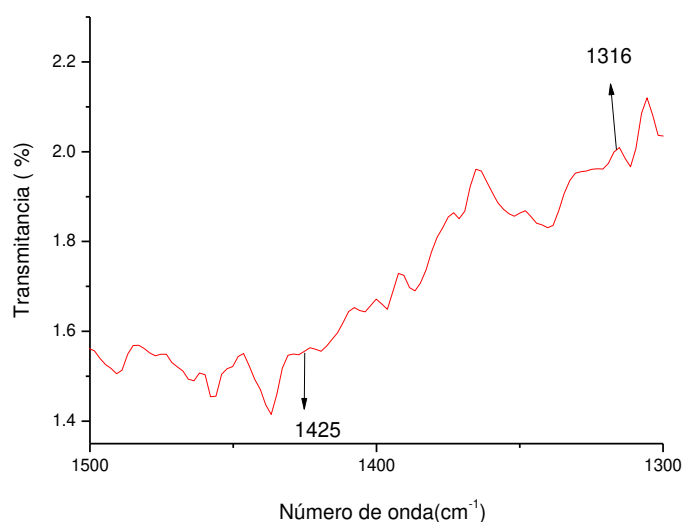


Figura 34. Espectro FTIR de hidrogel de microcelulosa en el intervalo 1500- 1300 cm^{-1}

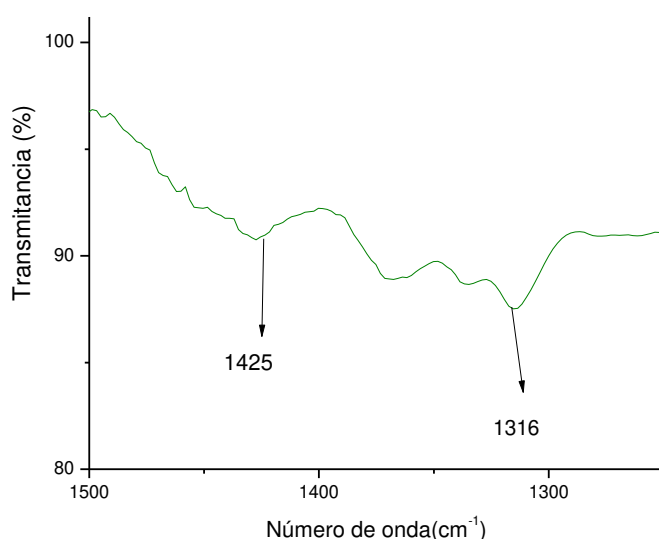


Figura 35. Espectro FTIR de celulosa Sigma Aldrich en el intervalo de 1500 - 1250 cm^{-1}

Comparando los espectros FTIR del hidrogel de microcelulosa y microcelulosa como se aprecia en la Figura 36, se observa en el hidrogel de microcelulosa a 1166 cm^{-1} la formación de una señal correspondiente a la vibración asimétrica COC, entre las bandas de 1100-850 se aprecia vibraciones de estiramiento C-O y vibración de balanceo (rocking) de C-H de la microcelulosa. Hay algunos picos entre 750 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} y otros picos alrededor de 1350 cm^{-1} y 1175

cm^{-1} que indican la presencia de sulfonatos en la celulosa (Sócrates, 2004). El pico a 1076 cm^{-1} pertenecen a la vibración de estiramiento simétrico de grupo SO_2 y el pico a 1166 cm^{-1} corresponde al estiramiento de C-H, asimismo a los iones sulfato HSO_4^- , estiramiento asimétrico de SO_3 y $\text{RO-SO}_2\text{-R}$ sulfonatos de alquilo, el pico a 896 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-H. Los cambios más pronunciados se observan en los $800\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$, como se observa en 808 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los enlaces C-O-S típico de una hidrólisis ácida con H_2SO_4 , lo que sugiere que durante la incorporación del ácido acético glacial activo químicamente la celulosa haciéndola más accesible al ácido sulfúrico remanente de la hidrólisis ácida. La intensidad de la banda alrededor de 900 cm^{-1} la cual es muy sensible a la cantidad de estructura de celulosa cristalina versus la amorfa, el ensanchamiento de la banda refleja una mayor cantidad de estructura desordenada (Proniewicz et al., 2001).

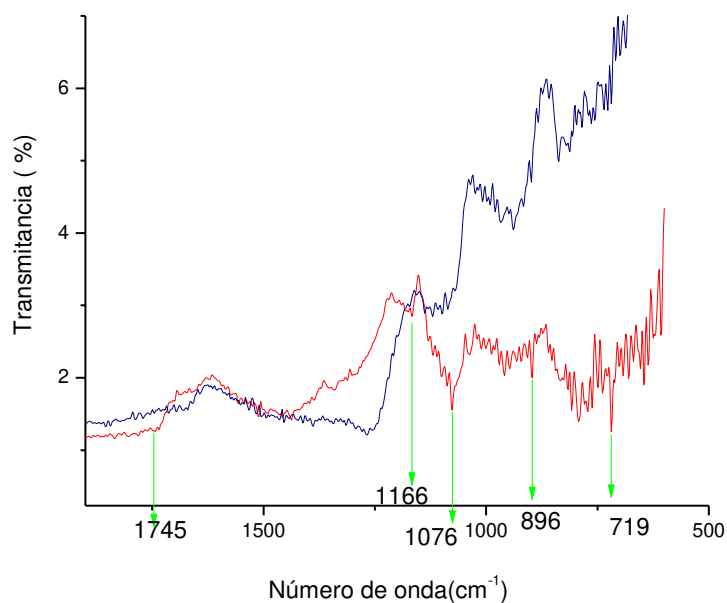


Figura 36. Comparación Espectro FTIR de hidrogel de microcelulosa (rojo) y microcelulosa (azul) en el intervalo $1900\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$

6.4. PARÁMETROS ÓPTIMOS PARA REALIZAR LAS PRUEBAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN

Después de realizar las diversas pruebas de fotopolimerización, se encontraron los siguientes parámetros óptimos los cuales se detallan a continuación:

A. PRUEBAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN CON VEROBLUE™

Al realizar el ensayo de fotopolimerización con VeroBlue™ se determinó que las condiciones óptimas se dan cuando: el ángulo de incidencia del fotocurador a la muestra, es perpendicular; la dispersión de la luz del fotocurador es el modo 1 fotopolimerizando por un tiempo de 40 segundos para formar la primera capa y a partir de ella, al sumergir la capa para volver a fotopolimerizar; la distancia de la muestra al fotocurador debe ser 2,5 cm, manteniendo al momento de fotopolimerizar la misma posición y evitando movimientos bruscos.

Al realizar el ensayo con una distancia de separación de 0,5 cm se obtuvo 2 capas como se muestra en la Figura 37 debido a la movilidad del soporte y la muestra, a partir de ello se determinó un mayor tiempo de fotopolimerización para la primera capa.



Figura 37. Obtención de 2 capas en fotopolimerización de resina VeroBlue™

Cambiando la dispersión de la luz del modo 1 a 2 y con una distancia mayor se observó que el modo 2 era de mayor amplitud, pero menor fuerza en la fotopolimerización Figura 38. Por esta razón se observó una poca definición de la imagen en 3D.



Figura 38. Fotopolimerización con el modo 2

Realizando baños sucesivos y fotopolimerizando en modo 1, manteniendo la distancia desde la base del brazo mecánico hasta el fotocurador se obtiene un objeto en 3D, tal como se muestra en la Figura 39, evidenciando la relación entre la distancia y la intensidad lumínica, el cual concuerda con lo reportado en la bibliografía (Invoclar-Vivadent).



Figura 39. Fotopolimerización manteniendo la distancia inicial

Manteniendo la distancia desde la formación de la última capa fotopolimerizada y el fotocurador (que presenta un molde de cubo, Figura 40), sumergiéndolo y descendiendo el brazo metálico 1 mm entre cada fotopolimerización se puede obtener la misma imagen generada repetidas veces, con las siguientes dimensiones $1,5 \times 1,5 \times 0,5 \text{ cm}^3$ aproximadamente.



Figura 40. Fotopolimerización sucesiva de la muestra con el modo 1

La luz interviene en la fotopolimerización permitiendo que el fotoiniciador se active a una determinada longitud de onda, por tal motivo durante la fotopolimerización se consideró mantener la condición de trabajo sin interferencia de la luz solar y para evitar el efecto de la luz externa en la fotopolimerización se estableció como medida de protección cubrir el recipiente con papel aluminio para evitar dicha interferencia en el proceso.

Para obtener una imagen impresa con mayor definición durante la fotopolimerización se observó que esta debe efectuarse a intervalos de tiempo reducidos, siendo más favorable entre 15 y 30 segundos.

B. PRUEBAS DE FOTOPOLIMERIZACIÓN DE LA MICROCELULOSA MODIFICADA MEZCLADA CON VEROBLUE™

En la siguiente Figura 41, se muestran fotos de los ensayos realizados con el hidrogel de microcelulosa (AC) obtenido y la resina patrón VeroBlue™ que se describen a continuación.

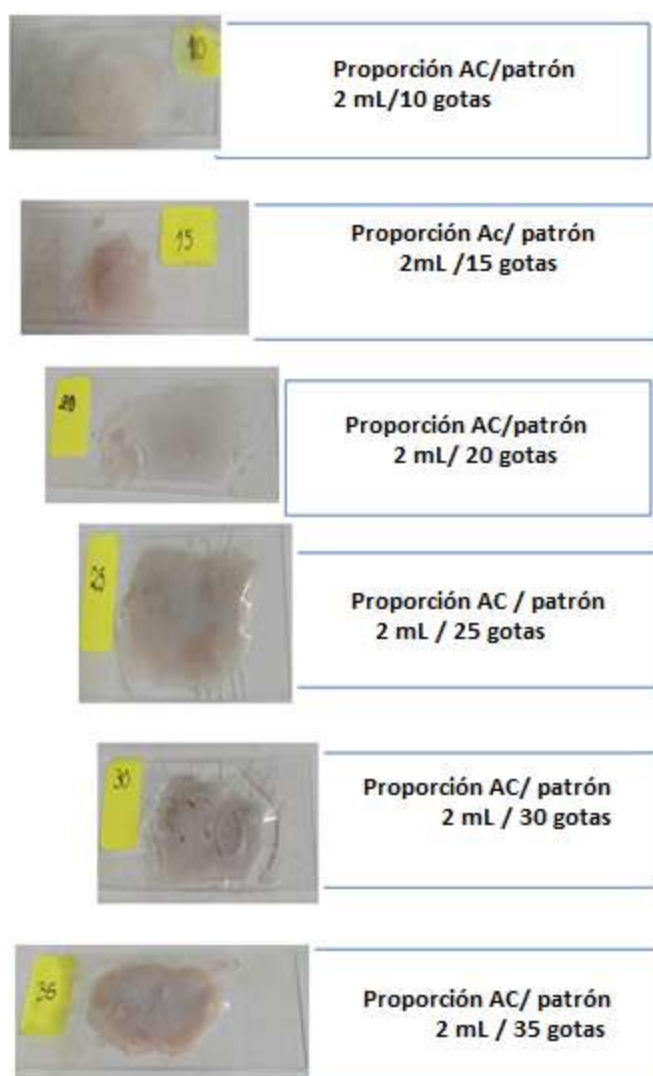


Figura 41. Pruebas de ensayo del hidrogel de microcelulosa (AC)/VeroBlue™ en diferentes proporciones

- Prueba de fotopolimerización proporción 2 mL AC / 10 gotas patrón: se observa una apariencia más flexible y aspecto blanquecino.

- Prueba de fotopolimerización proporción 2 mL AC / 15 gotas patrón: se observa que se va endureciendo en comparación con el caso anterior.

- Prueba de fotopolimerización proporción 2 mL AC / 20 gotas patrón: se observa luego de unas 2 semanas que se evaporó el solvente, una contracción leve de la muestra fotopolimerizada.

- Prueba de fotopolimerización proporción 2 mL AC/ 25 gotas patrón: la dureza permanece y no se observa un encogimiento.

- Prueba de fotopolimerización proporción 2 mL AC/ 30 gotas patrón: la dureza aumenta y a su vez se observa encogimiento pronunciado luego de 2 semanas. Además, la presencia de burbuja durante el proceso de fotopolimerización es perjudicial al obtener un producto irregular y frágil, por lo que se debe evitar.

- Prueba de fotopolimerización proporción 2 mL AC/ 35 gotas patrón: la dureza se ve incrementada.

Finalmente, se observó que el proceso de fotopolimerización es más óptimo en la proporción 2 mL AC/ 25 gotas patrón.

Estos datos se explican porque la presencia de la resina sintética comercial le brinda a la muestra más dureza y una contracción, observándose fisuras dentro del *composite*, separación y desprendimiento en las zonas de contacto. Sin embargo, al disminuir la cantidad de la resina se aprecia un menor contracción, debido a la presencia del hidrogel de microcelulosa que actúa como relleno en la matriz polimérica, la cual retarda el inicio de la polimerización ampliando el punto de gelificación, lo que favorece las tensiones relacionadas a la contracción y aporta volumen a la muestra fotopolimerizada.

6.5. IDENTIFICACIÓN DE LA MEZCLA (FOTOINICADOR Y MONÓMERO) PARA APLICARSE POR MICROESTEREOLITOGRAFIA EN IMPRESIÓN 3D

Se realizaron varias pruebas de fotopolimerización en la impresora 3D con los diferentes mezclas de fotoiniciador y monómero cuya proporción se presenta en las 3 al 6 y anexo 21 al 34. Se encontró que la mezcla al 0,80% (Canforquinona y Polietilenglicoldimetacrilato) es el más efectivo para realizar la fotopolimerización como se muestra en la Figura 42. Esta mezcla tiene un espectro de absorción UV-Vis, permitiendo realizar trabajos en la impresora 3D ya que esta, presenta ledes cuyo rango de trabajo está entre 430 - 660 nm lo que permite que la muestra solidifique.

La presencia de los monómeros metacrilatos que constituyen el componente fotopolimerizable se ordenan al polimerizar por lo que necesitan menos espacio y se contrae en volumen como se pudo evidenciar en la imagen de la Figura 42.



Figura 42. Mezcla al 0.80 % elegido

6.6. RELACIÓN ENTRE EL PORCENTAJE EN PESO DEL HIDROGEL DE MICROCELULOSA EN EL MATERIAL COMPUESTO Y EL TIEMPO DE FOTOPOLIMERIZACIÓN

Con el fin de conocer la relación del tiempo en función al porcentaje en peso del hidrogel de microcelulosa en el material compuesto a las concentraciones preparadas en el punto 5.2.8, se observó durante el proceso de fotopolimerización el efecto de la incorporación de la hidrogel de microcelulosa, la misma que actúa como relleno disminuyendo la contracción de la polimerización, asimismo se observó la influencia del tiempo de exposición y contracción del material, registrándose que a mayor contenido de material celulósico disminuye la contracción pero aumenta el tiempo de secado. Tales características se presentan en la siguiente Tabla 15.

Tabla 15: Relación del grosor de la capa, tiempo y %AC

Masa de mezcla 0.800% (g)	Masa del AC (g)	Masa total Material compuesto(g)	Contenido de AC (%)	Tiempo ideal de secado (s)
0.124	0.563	0.687	81.95	95
0.259	0.999	1.258	79.41	85
0.254	0.863	1.117	77.26	75
0.269	0.727	0.996	72.99	40
0.255	0.452	0.707	63.93	35

Para determinar la relación del porcentaje en peso del hidrogel de microcelulosa en el material compuesto se realizó la prueba considerando un área de 1,44 cm², manteniendo la distancia del fotocurador, el grosor de la capa, se obtuvieron los siguientes resultados que se muestran en la Tabla 16.

De acuerdo a los tiempos registrados en la Tabla 16 se determinó un modelo matemático que describa el comportamiento de los datos experimentales, inicialmente siguiendo una línea constante y luego empezando a crecer, empieza a desarrollarse otro fenómeno en el proceso de secado.

Tabla 16: Concentraciones de %AC en material compuesto y tiempo promedio de fotopolimerización efectiva en área de 1.44 cm²

Masa de mezcla 0.80%	Masa del AC (g)	Masa total Material compuesto (g)	Contenido de AC (%)	Tiempo ideal de secado (s)
0.124	0.563	0.687	81.95	130
0.259	0.999	1.258	79.41	105
0.254	0.863	1.117	77.26	95
0.265	0.794	1.059	74.98	85
0.261	0.726	0.987	73.56	75
0.269	0.727	0.996	72.99	80
0.251	0.596	0.847	70.37	70
0.587	1.221	1.808	67.53	70
0.308	0.602	0.920	65.43	75
0.322	0.526	0.848	62.03	70
0.255	0.393	0.648	60.65	70

En las Figuras 43-46 se observan las gráficas de tendencia de los diferentes órdenes.

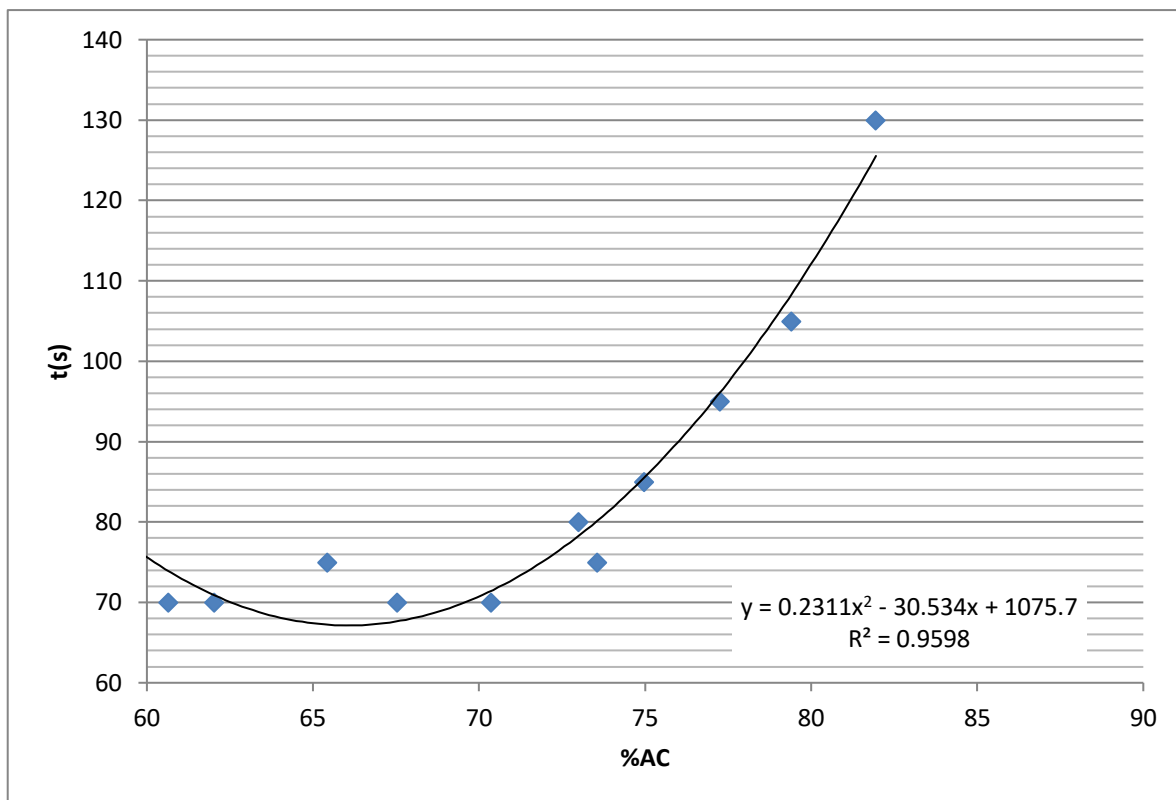


Figura 43. Relación de segundo orden del tiempo de fotopolimerización en función del porcentaje de hidrogel de microcelulosa (%AC), para una gota en un área 1,44 cm²

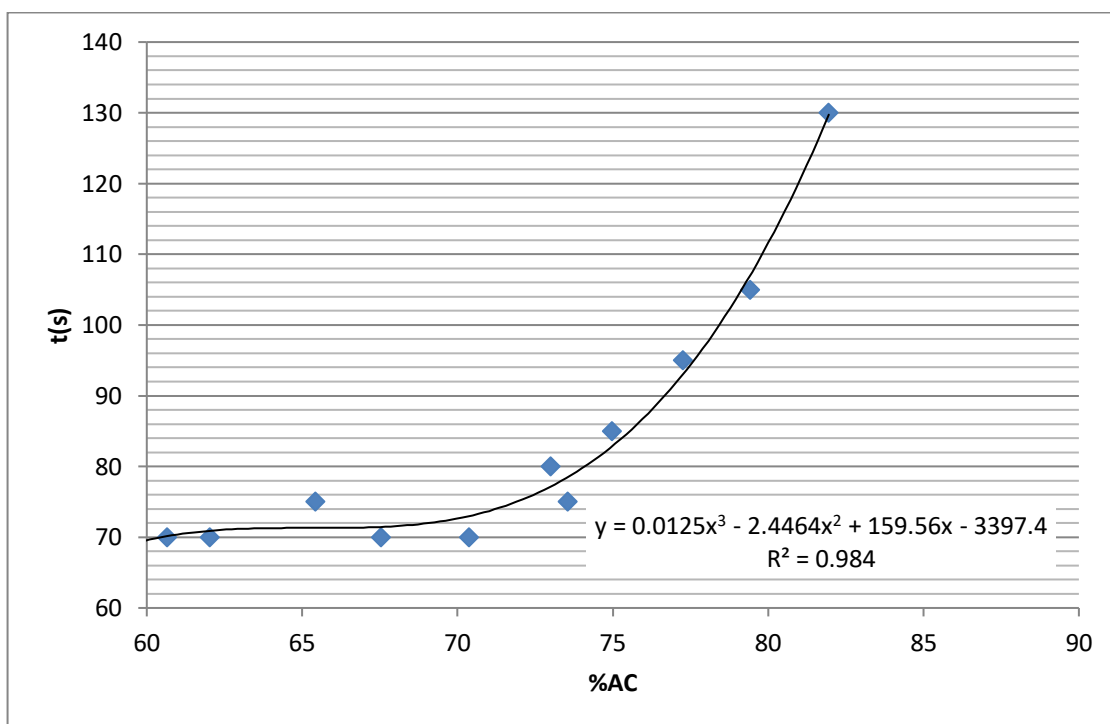


Figura 44. Relación de tercer orden del tiempo de fotopolimerización en función del porcentaje de hidrogel de microcelulosa (%AC), para una gota en un área 1,44 cm²

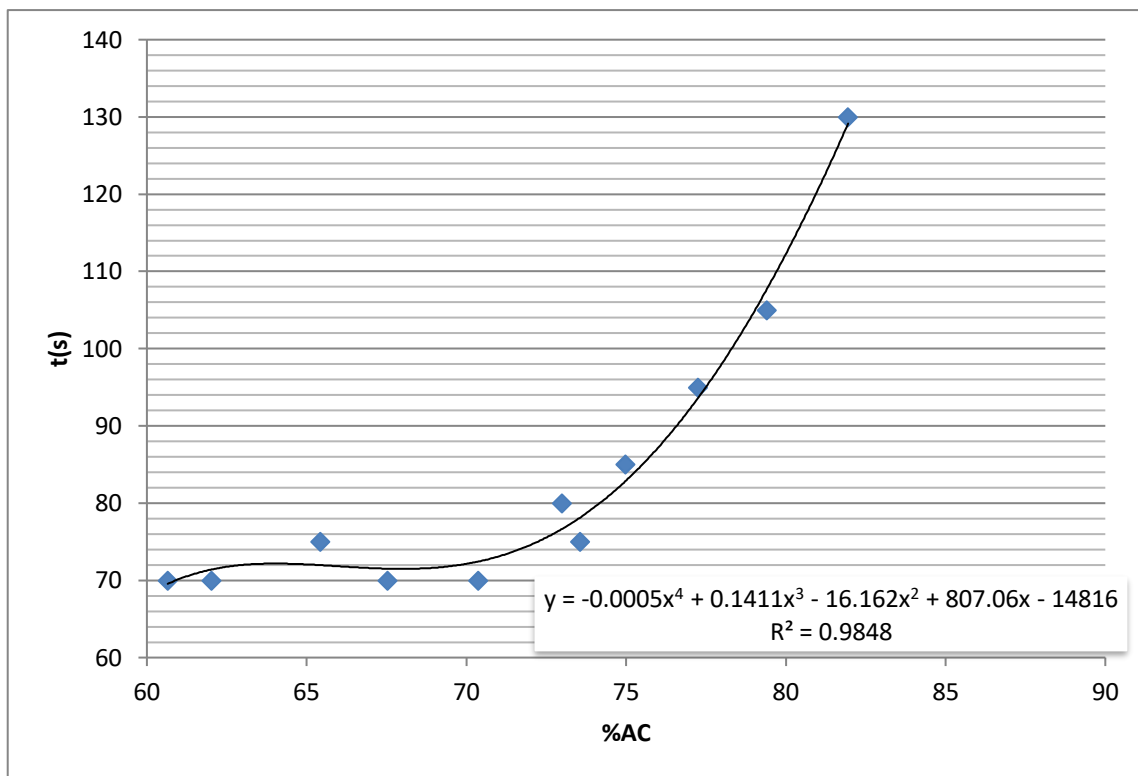


Figura 45. Relación de cuarto orden del tiempo de fotopolimerización en función del porcentaje de hidrogel de microcelulosa (%AC), para una gota en un área $1,44 \text{ cm}^2$

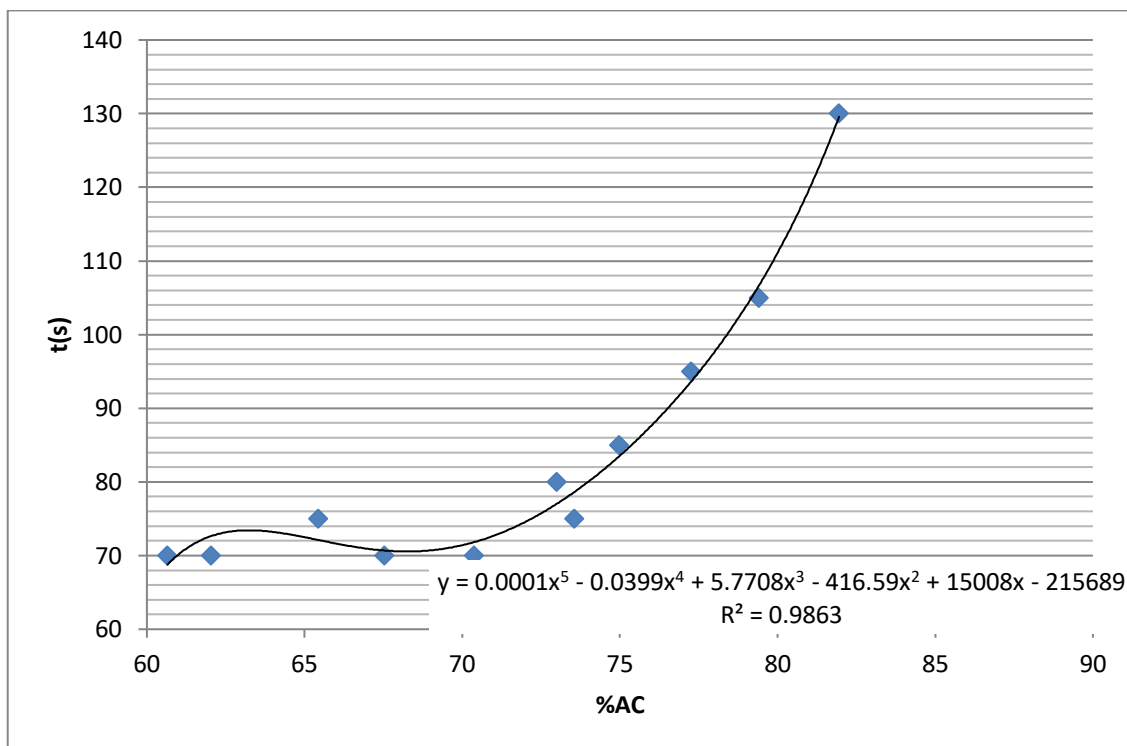


Figura 46. Relación de quinto orden del tiempo de fotopolimerización en función del porcentaje de hidrogel de microcelulosa (%AC), para una gota en un área $1,44 \text{ cm}^2$

Al observar las gráficas los ajustes polinómicos 2 y 4 se descartan debido a que no se ajustan a los datos experimentales. Por ello, quedaría los ajustes polinómicos 3 y 5, los cuales se discutirán a continuación.

El modelo matemático de orden 5 describe una subida en el proceso en la zona que debería ser lineal y constante; por lo tanto, no es un buen modelo que describa el comportamiento de los datos experimentales.

Por otro lado, el modelo matemático de orden 3 describe bien la tendencia y posible comportamiento del fenómeno de fotopolimerización experimental de este trabajo.

Al extrapolar valores altos y bajos de % AC en el modelo matemático (Tabla 17) se tiene:

Tabla 17: Datos extrapolados según modelos polinómicos de grado 3 y 5

%AC	t, s, según modelos polinómicos	
	Orden 3	Orden 5
93	339,2	624,4
94	369,2	744,0
95	401,4	886,1
96	435,8	1054,0
97	472,5	1251,1
98	511,6	1481,2
50	27,2	-405,1
51	35,4	-295,2
52	42,5	-205,8
53	48,5	-133,8
54	53,7	-76,8
55	58,0	-32,4
56	61,5	1,4
57	64,4	26,5
58	66,6	44,7
59	68,3	57,2
60	69,6	65,3

Puede notarse claramente que el modelo que extrapola coherentemente mejor a los datos experimentales es el de orden 3.

Ahora podemos calcular la varianza debido al ajuste del modelo para los caso de grado 3 y 5:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - y_{\text{modelo}})^2}{n - p} = \sum_{i=1}^{11} \frac{(y_i - y_{\text{modelo}})^2}{n - 4} = \frac{58,24}{11 - 4} = 8,32 \text{ para modelo de grado 3}$$

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - y_{\text{modelo}})^2}{n - p} = \sum_{i=1}^{11} \frac{(y_i - y_{\text{modelo}})^2}{n - 6} = \frac{49,94}{11 - 6} = 9,99 \text{ para modelo de grado 5}$$

Por lo tanto, desde el punto de vista estadístico, la varianza debido al ajuste de los datos por un modelo polinómico de grado 3 es menor que la del grado 5.

Usando criterios sencillos podemos concluir que el mejor modelo que ayuda a describir el comportamiento de los datos, es el ajuste polinómico de tercer orden.

Ahora al evaluar la significancia de los coeficientes del modelo polinómico de grado 3; ver Tabla 18

$$t, s = a_3 [\% \mathbf{AC}]^3 + a_2 [\% \mathbf{AC}]^2 + a_1 [\% \mathbf{AC}] + a_0$$

Usando los coeficientes del modelo de regresión:

- con resolución de 4 cifras decimales: A04
- con resolución de 6 cifras decimales: A06
- con resolución de 7 cifras decimales: A07
- con resolución de 8 cifras decimales: A08
- con resolución de 10 cifras decimales: A10

Tabla 18: Significancia de los coeficientes del modelo polinómico de grado 3

x	y	y, modelo polinómico de grado 3				
		A04	A06	A07	A08	A10
81,95	130	123,60	129,55	129,77	129,74	129,74
79,41	105	101,34	106,76	106,96	106,93	106,94
77,26	95	87,90	92,89	93,07	93,04	93,05
74,98	85	78,16	82,72	82,88	82,86	82,86
73,56	75	74,06	78,36	78,52	78,50	78,50
72,99	80	72,78	76,98	77,14	77,12	77,12
70,37	70	69,09	72,86	73,00	72,98	72,98
67,53	70	68,01	71,34	71,46	71,45	71,45
65,43	75	68,18	71,21	71,32	71,30	71,31
62,03	70	68,25	70,84	70,93	70,92	70,92
60,65	70	67,64	70,06	70,15	70,14	70,14

Como puede observarse, el modelo con coeficientes de precisión de 4 cifras decimales es impreciso y comparando las de cifras decimales 7 hasta 10, se nota claramente que están convergiendo a los correctos valores de las cifras decimales. Por lo tanto, los coeficientes del modelo de ajuste polinómico de grado 3 serán:

$$a_3 = 0,0125114$$

$$a_2 = -2,4481384$$

$$a_1 = 159,6724058$$

$$a_0 = 3399,9438051$$

Obteniendo la siguiente función:

$$t = 0,0125114 (\%AC)^3 - 2,4481384 (\%AC)^2 + 159,6724058 (\%AC) - 3399,9438051$$

De las gráfica de tercer orden podemos decir que el material compuesto puede incorporar hasta un máximo de 73 % de hidrogel de microcelulosa dentro de la

matriz polimérica para poder aplicarse por microestereolitografía en impresión 3D, teniendo un secado de 80 segundos para formar la primera capa, mientras que para las siguientes capas necesitaría un menor tiempo al realizar la polimerización capa por capa esto permitiría incrementar el volumen, disminuir la tensión de contracción y el disminuir el tiempo de secado de las capas.

6.7. ESTABILIDAD QUÍMICA, CONTRACCIÓN Y EFICIENCIA DEL MATERIAL COMPUESTO DESPUÉS DE LA FOTOPOLIMERIZACIÓN

Se evalúa la estabilidad química del material fotopolimerizado, sumergiendo la muestra en diferentes solventes (ácido, bases y alcoholes), observando los cambios que se detallan en la Tabla 19 a continuación.

Tabla 19: Estabilidad química del material compuesto

Solvente	pH	Observación
H ₂ SO ₄	1	No reacciona
H ₂ O destilada	5	No reacciona
MeOH	6	Reacción Ligera
Etanol absoluto	6	Reacciona , se disuelve
NaOH	12	No reacciona
NH ₃	13	Reacción Ligera

Se observa que la muestra fotopolimerizada en presencia de ácido sulfúrico o con hidróxido de sodio presenta estabilidad. Así mismo, presenta una insolubilidad en el agua destilada y una mayor solubilidad en presencia de etanol, lo que permite considerar a este último solvente ideal para ser usado en la limpieza durante la fotopolimerización.

Para evaluar la eficiencia y contracción del material compuesto se pesa la muestra antes de la fotopolimerización (0,079 g) y luego de efectuarse la fotopolimerización (0,063 g) observándose una eficiencia del 80%.

Asimismo, se puede apreciar después de la fotopolimerización del material compuesto la formación de una semi esfera ligeramente blanquesina (Figura 47). Al igual que la muestra comercial VeroBlue™ se observa un solvente remanente que no llega a fotopolimerizar, pero con el material compuesto se observa una menor contracción respecto a lo que ocurre con la resina comercial VeroBlue™, siendo esto una mejora a considerar. El rango de contracción de las resinas es 1,5 al 3,5 % (Sanches y Espías, 2002). La poca contracción ocurrida por el material compuesto de la presente tesis se debe a la presencia de la celulosa que cumple la función de refuerzo en la matriz polimérica evitando la contracción y favoreciendo en el incremento del volumen.



Figura 47. Muestra celulósica de 50 μ L fotopolimerizada

6.7.1. ANÁLISIS FTIR

En el espectro FTIR del material compuesto en estado líquido antes de la fotopolimerización se puede observar que las bandas del IR indican la presencia de los grupos OH, C=C, C=O y C-H como están señaladas en la Figura 48 y Tabla 20.

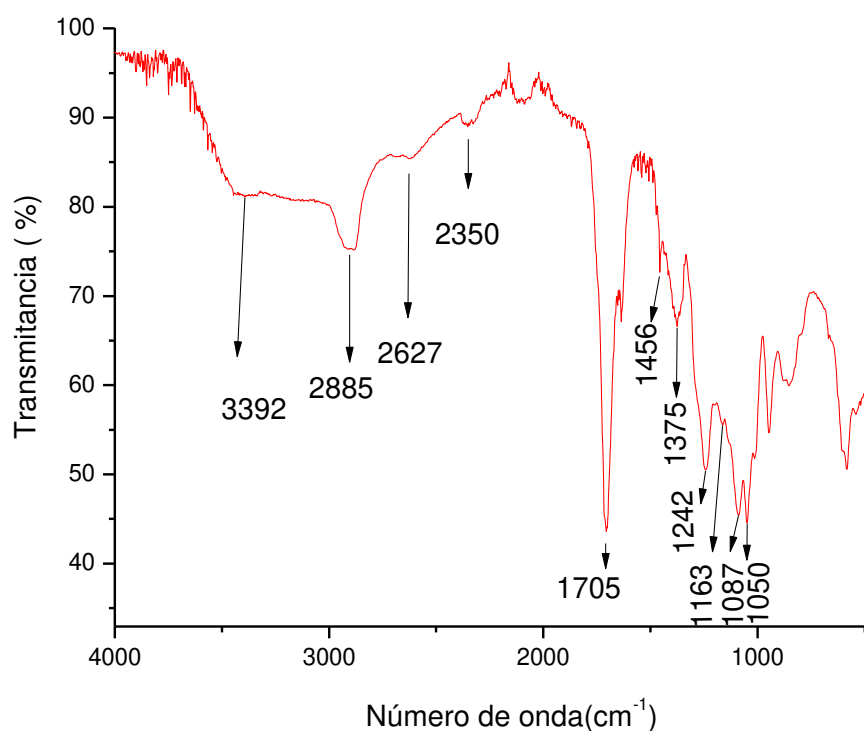


Figura 48. FTIR del material compuesto líquido

Las asignaciones de las señales del FTIR se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20: Análisis de FTIR del material compuesto

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación vibratoria
3392	Estiramiento O-H
2885	CH and CH ₂ enlace en grupos alifáticos metileno
2627	C=C
2350	Tensión O=C=O
1705	vibración de alargamiento de los grupos C=O
1456	CH ₂ flexión tijera C6 en glucosa
1375	Torcimiento C-H
1242	CH y OH vibraciones
1163	COC vibraciones asimétricas
1087	Vibraciones asimétricas del anillo de glucosa
1050	C-O-C enlace glucosídico

Comparando espectro FTIR del material compuesto antes y después de la fotopolimerización (Figura 49) se observa que luego de la fotopolimerización se aprecia en la banda 3392 cm^{-1} correspondiente al estiramiento O-H se ensancha y disminuye su intensidad. Por otro lado, la banda 2627 cm^{-1} propia de la vibración C=C desaparece luego de haber sido realizado la fotopolimerización. La banda a 1705 cm^{-1} presenta una señal fuerte que corresponde a la vibración de alargamiento de los grupos C=O lo que concuerda con (Valladares y Rojas, 2014; Lopez et al. 2011). Por otra parte, para la banda 1242 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-H y O-H se observa un mejor desdoblamiento y definición del pico, lo que sugiere un reordenamiento durante la fotopolimerización y solidificación del material compuesto. Asimismo, existe un acoplamiento de bandas alrededor de 1091 cm^{-1} lo que sugiere la formación de anillos de glucosa. En la banda de 1456 cm^{-1} se presenta una mejor definición del grupo C-H mientras que la banda 1050 cm^{-1} se une 1087 cm^{-1} formando una sola señal que correspondería al estiramiento C-O, y C-O-C.

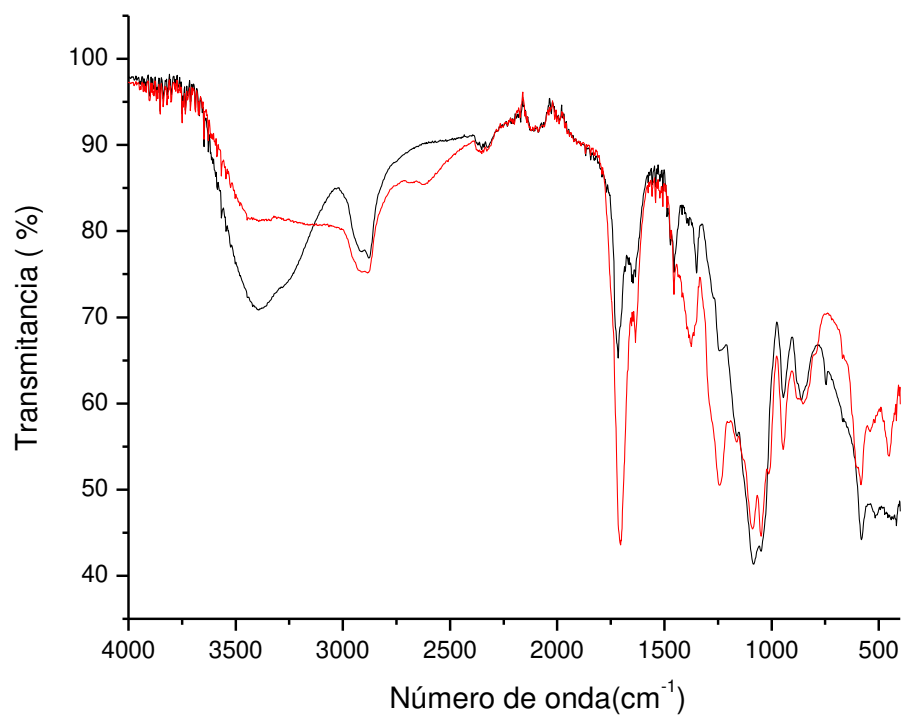


Figura 49. Comparación del FTIR del material compuesto antes (rojo) y después (negro) de la fotopolimerización

7. CONCLUSIONES

- Se ha obtenido una microcelulosa por hidrólisis ácida con las características necesarias para ser usada en la fotopolimerización de bajo costo, no requiere mucho tiempo para su elaboración y tiene las siguientes características:
 - a) Una mayor homogeneidad en cuanto a la longitud de las fibras obteniendo un promedio de 12 μm .
 - b) Fibras con un diámetro promedio de 7 μm .
 - c) Una relación promedio de longitud/diámetro igual a 1,82.
- La microcelulosa obtenida fue caracterizada mediante FTIR, Raman y microscopia óptica de luz polarizada.
- La microcelulosa sintetizada se modificó con ácido acético glacial en medio de H_2SO_4 y el producto hidrogel de microcelulosa fue caracterizado por FTIR.
- El fotoionizador y monómero más adecuado para la fotopolimerización en impresión 3D es canforquinona y polietilenglicoldimetacrilato, respectivamente. Siendo la mezcla más apropiada de estos compuestos la formada por 0,82 % fi/Mt.
- Se logró obtener el material compuesto constituido por hidrogel de microcelulosa al 67,53 % (P/P).
- Con respecto al grado de fotopolimerización del material compuesto obtenido se observó que:
 - a) A mayor volumen de la sustancia a polimerizar, mayor tiempo de fotopolimerización, encontrándose una relación matemática de tercer orden.

- b) La uniformidad de la superficie favorece a la dispersión de la luz durante la fotopolimerización.
 - c) El etanol es el solvente ideal para realizar la limpieza durante la fotopolimerización.
- Para obtener una imagen impresa 3D con mayor definición durante la fotopolimerización éste debe efectuarse entre 15 y 30 segundos.
- Se evaluó la influencia de la concentración y el tiempo del material compuesto durante la fotopolimerización observándose que:
 - a) A medida que se incrementa el porcentaje de hidrogel de microcelulosa (P/P) aumenta el tiempo de secado.
 - b) A mayor concentración de hidrogel de microcelulosa en el material compuesto se incrementa la flexibilidad en la muestra fotopolimerizada, permitiendo una menor contracción y registrando una eficiencia similar al material comercial VeroBlue™.
 - c) El modelo de regresión polinómica de tercer grado es el más adecuado para interpretar el comportamiento de los datos experimentales respecto a la cantidad de hidrogel de microcelulosa en el material compuesto en relación al tiempo de fotopolimerización.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Adel, A., El-Wahab, Z., Ibrahim, A. and Al-Shemy, M. (2010). Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I. Acid catalyzed hydrolysis. *Bioresource technology* , Volume 101, Issue 12, Pages 4446-4455. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.047>.
- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A. and Levin, D. B. (2011). Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnology advances* , Volume 29, Issue 6, 675-685. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005>.
- Apaydın-Varol, E. and Pütün, A. (2012). Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 98:29-36. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.07.001>.
- Araki, J., Wada, M., Kuga, S. and Okano, T. (2000). Birefringent Glassy Phase of a Cellulose Microcrystal. *Langmuir* , 16, 2413-2415. Recuperado de : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la9911180>.
- Baudrit, J., Sibaja, M., Svetlana, N. and Rivera, A. (2014). Síntesis y caracterización de celulosa amorfa a partir de triacetato de celulosa. *Rev Soc Quim Perú*. 80 (1) , 45-50. Recuperado de http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2014000100006.
- Beck-Candanedo, S., Roman, M. and Gray, D. (2005). Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspension . *Biomacromolecules* 6 , 1048-1054. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/bm049300p>
- Blackwell, J. (1977). Infrared and Raman Spectroscopy of Cellulose. In *cellulose Chemistry and Technology* , 206-218. DOI: 10.1021/bk-1977-0048.ch014.
- Borysiak, S. and Grzabka, A. (2015). Influence of the polymorphism of cellulose on the formation of nanocrystal and their application in chitosan/ nanocellulose composites. *Journal of Applied Polymer science* , APP.42864, DOI: 10.1002/app.42864.
- Brown, J., Saxena, I. and Kudlicka, K. (1996). Cellulose biosynthesis in higher plants. *Trends in plant science*. *Cell PRESS* , Volume 1, Issue 5, 149-156. Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(96\)80050-1](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(96)80050-1).
- Buffa, J., Grela, M., Aranguren, M. and Mucci, V. (2014). Modificación superficial de nanocelulosa por oxidación mediada con Tempol. *Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONMET/IBEROMAT/MATERIA 2014* , Tópico S24 , pp 1-4.

- BYK-Gardner. (s.f.). Lausitzer Strasse 8 ,Tecnica Doctor Blade. Obtenido de pp143,144.Recuperado de https://www.byk.com/fileadmin/byk/support/instruments/theory/physical-properties/es/Intro_Aplicacion.pdf
- Cankaya, N. (2015). Cellulose Grafting by Atom transfer Radical Polimerization Method.
- Carchi, D. (2014). "Aprovechamiento de los residuos agrícolas provenientes del cultivo de banano para obtener nanocelulosa"(Tesis de pregrado). Recuperado el 22 de enero de 2017, de Repositorio Digital de la Universidad de Cuenca. Recuperado de <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/5292>
- Carrillo, F., Colom, X., Sunol, J. and Saurina, J. (2004). Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *European Polymer Journal.* , Volume 40, Issue 9,2229-2234. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003>.
- Castro, C. and Delgado, F. (2016). La nanocelulosa:propiedades y aplicaciones. *BOLETIN IIE* , 56-60.Recuperado de <https://www.ineel.mx//boletin022016/divulga.pdf>.
- Chan, W. (2005). University of Illinois. Obtenido de Formation of Colloidal Crystals from Nanoparticle Stabilized Colloidal Suspensions Recuperado de <https://pdfs.semanticscholar.org/d7e3/fdfcf0e8ae70bc2c1029313d1500cff168bd.pdf>
- Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Hai, Y., Zhang, M. and Chen, P. (2011). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose* , Volume 18, Issue 2, pp 433–442.Recuperado de.<https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-011-9497-z>.
- Chistoph, R. and Muñoz, R. (2015). Nanocelulosa -Primeros pininos en el salvador. ResearchGate , DOI: 10.13140/RG.2.1.2389.2328.
- Ciba. (s.f.). Photoinitiators for UV Curing.Ciba Specialty Chemicals. Obtenido de Recuperado de https://people.rit.edu/deemc/reference_13/Imprint/Photoinitiators%20for%20UV%20curing.pdf
- Dong X.M., Kimura, T., Revol, J. and Gray, D. (1996). Effects of Ionic Strength on the Isotropic–Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites. *Langmuir* , 12 (8), pp 2076–2082.DOI: 10.1021/la950133b.
- Galia, A., Antonetti, C., Schiavo, B. and Raspoli, A. (2015). Autohydrolysis pretreatment of Arundo donax:A comparison between microwave- asisted batch and fast heating rate flow- through reaction systems. *Biotechnology for Biofuels*.December 2015 , DOI: 10.1186/s13068-015-0398-5.
- Hans-Peter, H. (2010). “From Nanocellulose Science towards Applications”. VTT – Technical Research Center of Finland. Recuperado de <https://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2010/T2558.pdf>.

- Invoclar-Vivadent. (2009). Documentación Científica bluephase® LED - para todos los usos. Recuperado de <http://www.ivoclarvivadent.co/zoolu-website/media/document/4132/Bluephase>
- Jorquera, C. (2003). Lámparas de Polimerización con Diodos Emisores de luz (LED) El advenimiento de una nueva tecnología. materialesdentales.cl .
- Kalia, S., Boufi, S., Celli, A. and Kango, S. (2013). Nanofibrillated cellulose: Surface modification and potential applications. Colloid Polym Sci. Springer. , DOI:10.1007/s00396-013-3112-9.
- Kargarzadeh, H., Ishak, A., Sabu, T. and Duffresse, A. (2017). Chemical modification of nanocellulose. En Handbook of Nanocellulose and cellulose Nanocomposites (págs. 2 Volume Set, 148-191).
- Kavler, K. and Demsar, A. (2012). Application of FTIR and Raman Spectroscopy to Qualitative Analysis of Structural Changes in Cellulosic Fibres. Original Scientific Paper , 19-31.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D. and Dorris, S. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based. Angew. Chem. Int. Ed. , 50, 5438 – 5466. DOI: 10.1002/anie.201001273.
- Lambson. (s.f.). Technical Data Sheet. Speedcure EMK. Recuperado de <http://www.lambson.com/wp-content/uploads/2014/07/EMK-Technical-Data-Sheet-Rev-1.pdf>
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. and Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. Carbohydrate Polymers , Volume 90, Issue 2, 735-764 . Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>.
- Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J. and Yao, J. (2009). Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. Carbohydrate Polymers , Volume 76, Issue 1, 94-99. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.034>.
- Lopez, G., Valadez, S., Veleza, L. and Andreeva, A. (2011). Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización. Revista Mexicana de Ingeniería Química , Vol 10. Nº2 , 291-299.
- Marfisi, S. and Rojas, B. (2014). Obtención de Celulosa Microcristalina a partir de Desechos Agrícolas del Cambar (Musa Sapientum). Sintesis de celulosa. ResearchGate , 286-300 Recuperado : <https://www.researchgate.net/publication/271513161>.
- McMurry, J. (2008). Química Orgánica. Distrito Federal, México p. 1224.: Cengage Learning Editores S.A. 5ta Edición.
- Mettler-Toledo. (2015). UV/VIS Spectrophotometry. Fundamentals and Applications. Mettler-Toledo AG, Analytical , 1-52 Recuperado de https://www.mt.com/dam/non-indexed/po/ana/uvvis/UVVIS_SpectrophotometryGuide_09-15.pdf.

- Moran, J., Alvarez, V., Cyras, V. and Vázquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, Springer , 150,159.DOI. 10.1007/s10570-007-9145-9.
- Naranjo, B. and Beltral, L. (2016). Aislamiento y caracterización de celulosas obtenidas de fibras de Agave salmiana aplicando dos métodos de extracción ácido-alkali. *Revista mexicana de ciencias agrícolas* , Rev. Mex. Cienc. Agríc vol.7 no.1 Texcoco ene./feb. 2016 . Recuperado: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-09342016000100031.
- Neumann, M., Schmitt, S. and Correa, I. (2008). El efecto de la utilización de sistemas iniciadores mixtos sobre la eficacia de la fotopolimerización de resinas dentales. *Revista de la Sociedad Química Brasileña* , Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532008000700027>.
- Ortiz, A. S. (2015). Síntesis de nanopartículas derivadas de biopolímeros extraídos de biomasa por métodos térmicos(Tesis de postgrado). Recuperado de. <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/9397>: Universidad Autonoma de Nuevo Leon, Mexico.
- Poletto, M., Pistor, V. and Zattera, J. A. (2013). Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose. *Cellulose - Fundamental Aspects* . , 45-68. <http://dx.doi.org/10.5772/50452>.
- Proniewicz, L., Paluszkiwicz, C., Weselucha, A., Majcherczyk, H., Baranski, A. and Konieczna, A. (2001). FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose. *Journal of Molecular structure.ELSEVIER* , 163-169.
- Pulido, E., Morales, B., Zamudio, M. and Lugo, F. (2016). Obtención y caracterización de nanocelulosa partir de tule (*Typha domingensis*). *Revista de Energía Química y Física* , 31-38 .Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/315725779_Obtencion_y_caracterizacion_de_nanocelulosa_a_partir_de_Tule_Typha_domingensis.
- Ramirez, R., Kenny, J., Gamino, Z. and Rescignano, N. (2015). Membrane Made of Cellulose Acetate with Polyacrylic Acid Reinforced with Carbon Nanotubes and Its Applicability. *International Journal of Polymer Science. ResearchGate* , 1-12.DOI:10.1155/2015/320631.Recuperado: <https://www.hindawi.com/journals/ijps/2015/320631/>.
- Rehman, M., Kim, I., Chisti, Y. and Han, J. I. (2013). Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research* , Volume (issues) 30(2): 1391-1410.Recuperado de https://www.researchgate.net/profile/Muhammad_Saif_Ur_Rehman2/publication/236330168_Use_of_ultrasound_in_the_production_of_bioethanol_from_lignocellulosic_biomass/links/00b7d517a34c76e9c1000000.pdf.
- RENISHAW. (September de 2018). Raman spectroscopy explained . Recuperado: www.renishaw.com/raman

- Riva, G., Silva, J., Navarro, F. and Lopez, F. (2014). Síntesis de nanocompuestos de celulosa para aplicaciones biomedicas en base a sus propiedades mecánicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros* , Volumen 15(5).
- Roman, M. and Winter, W. (2004). Effecto to Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. *Biomacromolecules* , 1671-1677.
- Rosero, B. (2013). Universidad de Cauca .Popayán. Obtenido de Recuperado de <https://es.slideshare.net/estevenPLB/modificacin-industrial-de-celulosa>
- Sanches, L. and Espías, A. (2002). La fotopolimerización en 2002. *Scielo* , p.1-6 .
http://scielo.isciii.es/scielo.php?pid=S0213-12852004000600003&script=sci_abstract&tlng=pt.
- Sannino, A., Demitri, C. and Madaghiele, M. (2009). Los hidrogeles biodegradables a base de celulosa:Diseño y Aplicaciones. *Journal Materials* , 2(2) 353-373. Recuperado :<http://dx.doi.org/10.3390/ma2020353>).
- Schenzel, K., Fischer, S. and Brendler, E. (2005). New method for determining the degree of cellulose I crystallinity by means of FT Raman spectroscopy. *Springer* , 12:223-231 . DOI. 10.1007/s10570-004-3885-6.
- Settle, F. (1997). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*.
- Sigma-Aldrich. (s.f.). photoinitiators Recuperado de www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General_Information/photoinitiators.pdf
- Siqueira, G., Bras, J. and Dufresne, A. (2010). Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers* , 2(4), 728-765; Recuperado de <https://doi.org/10.3390/polym2040728>.
- Sócrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. New York: John Wiley & Sons., pp. 219-220
- Sun, J., Sun, X., Zhao, H. and Sun, R. (2004). Isolation and Characterization of Cellulose from Sugarcane Bagasse. *Polymer Degradation and Stability* , 84, 333-339. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.008>.
- Tajul, M., Alam, M. and Zoccola, M. (2013). Review on modification of nanocellulose for application in composites. *International Journal of Inovative Research in Science* , Vol 2, Issue 10, 2319-8753.
- Valladares, S. and Rojas, B. (2014). Obtencion de celulosa microcristalina a partir de desechos agricolas de Cambur (*Musa Sapientum*). Síntesis de celulosa. *Revista Iberoamericana de polimeros.* , Volumen 15 (6),286-300.

- Wei, H., Rodriguez, K., Renneckar, S. and Vikesland, P. (2014). Aplicaciones científicas y de ingeniería ambiental de nanocompuestos basados en nanocelulosa. Royal Society of Chemistry , 1,302-319.DOI: 10.1039/C4EN00059E.
- Xiaoli, L., Chanjun, S. and Yonbg, H. (2015). Determinación de hemicelulosa, celulosa y lignina en bambú Moso por espectroscopía de infrarrojo cercano. Scientific Reports, Sci Rep 5 , 17210. DOI:10.1038/srep17210.
- Xu, T. and Liu, X. (2008). Peanut Shell Activated Carbon: Characterization, Surface Modification and Adsorption of Pb 2+ from Aqueous Solution. Chinese Journal of Chemical Engineering. , Volume 16, Issue 3, 401-406.Recuperado de [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60096-8](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60096-8).
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. and Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel. , Volume 86, Issues 12–13,1781-1788.Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

9. ANEXO

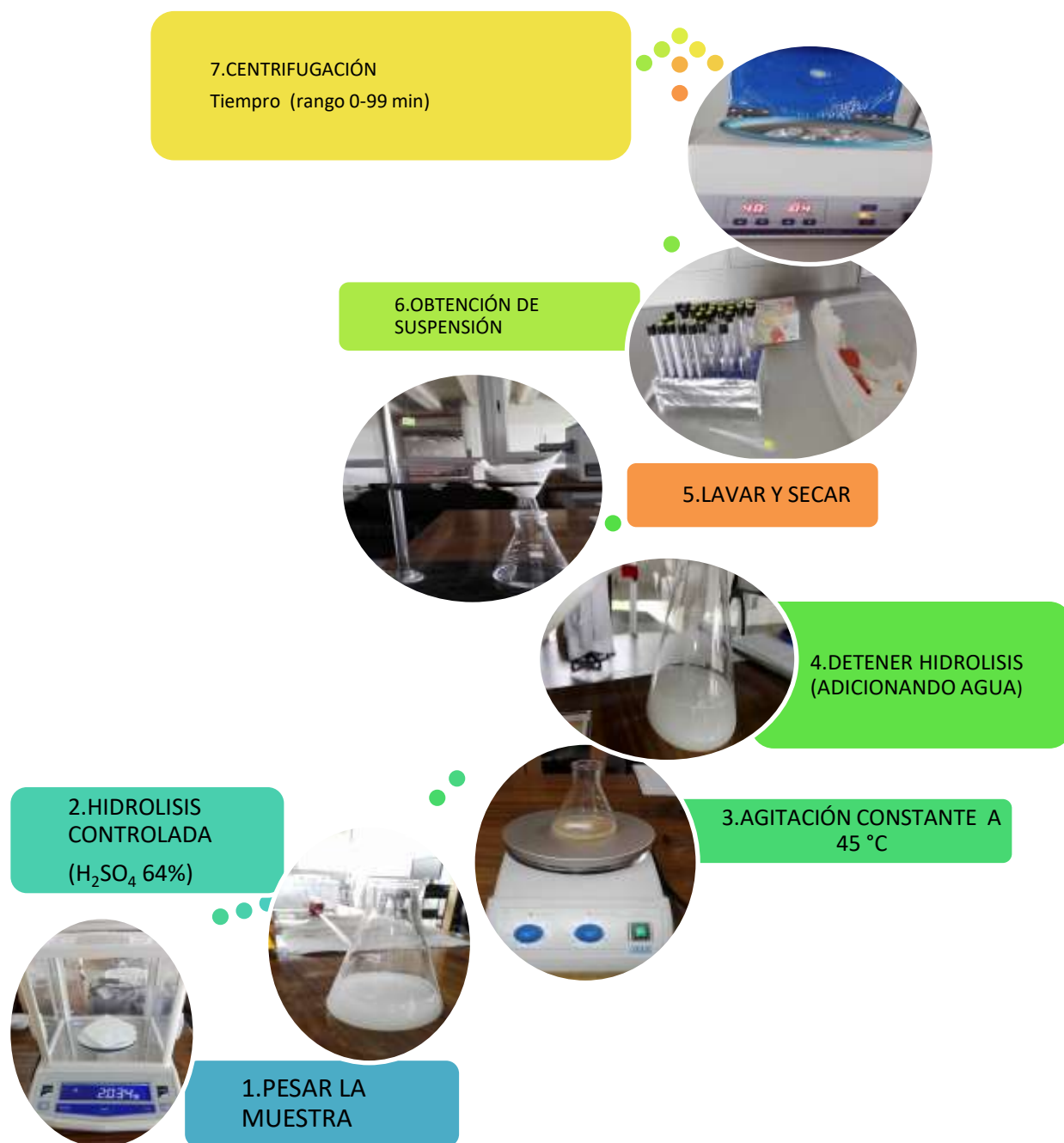


Figura 50. Proceso de extracción de la celulosa modificada

CONTINUACIÓN DE TABLAS PARA LA PREPARACIÓN DE MEZCLAS DE FOTOINICIADOR Y
MONÓMERO

Tabla 21: Mezcla formada por Etil- 4-dimetilaminobenzoato y Polietilenglicoldimetacrilato

Masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,714	0,825	0,816	0,723	0,954	0,619
0,007	0,833	0,825	0,952	0,723	1,113	0,619
0,008	0,952	0,825	1,088	0,723	1,272	0,619
0,009	1,071	0,825	1,224	0,723	1,431	0,619

Tabla 22: Mezcla formada por 2-Hidroxi-2-metilpropiofenona y Polietilenglicoldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,003	0,316	0,903	0,357	0,800	0,408	0,701
0,005	0,526	0,904	0,590	0,807	0,670	0,711
0,006	0,642	0,889	0,714	0,800	0,816	0,701
0,007	0,736	0,905	0,857	0,778	0,952	0,701
0,009	0,984	0,870	1,071	0,800	1,224	0,701

Tabla 23: Mezcla formada por Canforquinona y Gliceroldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,719	0,803	0,826	0,700	0,962	0,601
0,007	0,839	0,803	0,964	0,700	1,122	0,601
0,008	0,959	0,803	1,102	0,700	1,283	0,601
0,009	1,078	0,803	1,239	0,700	1,443	0,601

Tabla 24: Mezcla formada por 1-Fenil-1,2-propanodiona y Gliceroldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,735	0,801	0,842	0,700	0,983	0,601
0,007	0,858	0,801	0,983	0,700	1,147	0,601
0,008	0,980	0,802	1,123	0,700	1,310	0,601
0,009	1,103	0,802	1,264	0,700	1,474	0,601

Tabla 25: Mezcla formada por Óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbencil)fosfina y Gliceroldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,719	0,803	0,826	0,700	0,983	0,589
0,007	0,839	0,803	0,964	0,700	1,147	0,589
0,008	0,959	0,803	1,102	0,700	1,310	0,589
0,009	1,078	0,803	1,239	0,700	1,474	0,589

Tabla 26: Mezcla formada por 2-Hidroxi-2-metilpropiofenona y Gliceroldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,717	0,797	0,816	0,701	0,962	0,595
0,007	0,837	0,796	0,952	0,701	1,122	0,595
0,008	0,957	0,796	1,088	0,701	1,283	0,595
0,009	1,076	0,796	1,224	0,701	1,443	0,595

Tabla 27: Mezcla formada por Etil- 4- dimetilaminobenzoato y Gliceroldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,739	0,797	0,842	0,700	0,983	0,601
0,007	0,862	0,797	0,983	0,700	1,147	0,601
0,008	0,986	0,797	1,123	0,700	1,310	0,601
0,009	1,109	0,797	1,264	0,700	1,474	0,601

Tabla 28: Mezcla formada por 1-Hidroxiciclohexilfenilcetona y Gliceroldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,729	0,800	0,816	0,715	0,962	0,607
0,007	0,851	0,800	0,952	0,715	1,122	0,608
0,008	0,972	0,800	1,088	0,715	1,283	0,608
0,009	1,094	0,800	1,224	0,715	1,443	0,608

Tabla 29: Mezcla formada por 1-Fenil-1,2-propanodiona y 1,4-Butanodioldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,736	0,800	0,872	0,677	1,016	0,582
0,007	0,859	0,800	1,017	0,677	1,185	0,582
0,008	0,981	0,801	1,163	0,677	1,354	0,582
0,009	1,104	0,801	1,308	0,677	1,523	0,582

Tabla 30: Mezcla formada por Etil- 4- dimetilaminobenzoato y 1,4-Butanodioldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,759	0,776	0,872	0,677	1,016	0,582
0,007	0,885	0,777	1,017	0,677	1,185	0,582
0,008	1,012	0,777	1,163	0,677	1,354	0,582
0,009	1,138	0,777	1,308	0,677	1,523	0,582

Tabla 31: Mezcla formada por Óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbencil)fosfina y 1,4-Butanodioldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,722	0,800	0,872	0,663	1,016	0,570
0,007	0,842	0,800	1,017	0,663	1,185	0,570
0,008	0,962	0,800	1,163	0,663	1,354	0,570
0,009	1,082	0,800	1,308	0,663	1,523	0,570

Tabla 32: Mezcla formada por Canforquinona y 1,4-Butanodioldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,002	0,254	0,759	0,291	0,663	0,339	0,569
0,003	0,357	0,808	0,436	0,663	0,508	0,569
0,004	0,506	0,760	0,581	0,663	0,677	0,570
0,005	0,633	0,761	0,727	0,663	0,846	0,570

Tabla 33: Mezcla formada por 1-Hidroxiciclohexilfenilcetona y 1,4-Butanodioldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,003	0,398	0,718	0,436	0,656	0,508	0,563
0,004	0,506	0,753	0,581	0,656	0,677	0,564
0,005	0,633	0,753	0,727	0,656	0,846	0,564
0,006	0,759	0,753	0,872	0,656	1,016	0,564

Tabla 34: Mezcla formada por 2-Hidroxi-2-metilpropiofenona y 1,4-Butanodioldimetacrilato

masa fi (g)	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt	Masa monómero (g)	% fi/Mt
0,006	0,759	0,769	0,872	0,670	1,016	0,576
0,007	0,885	0,769	1,017	0,670	1,185	0,576
0,008	1,012	0,769	1,163	0,670	1,354	0,576